NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

# CÁC PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ ỨNG DỤNG TRONG HÓA HỌC

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

GHN
5
55

ĐHQG Hà Nội
NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌ

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

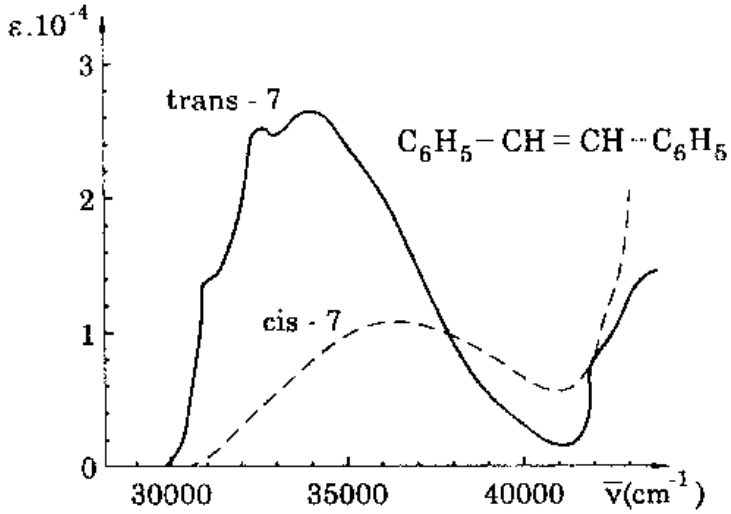
NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

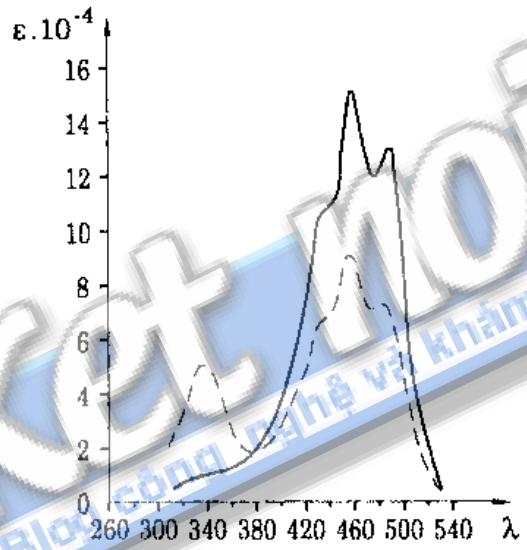
# CÁC PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ ỨNG DỤNG TRONG HÓA HỌC

*(In lần thứ 3)*

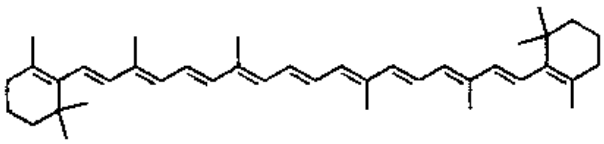
NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

https://tieulun.hopto.org

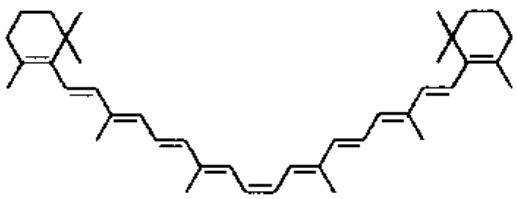



β – Carotin



all - trans



15 - cis

Kết nối
Blog cộng đồng yêu thích khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

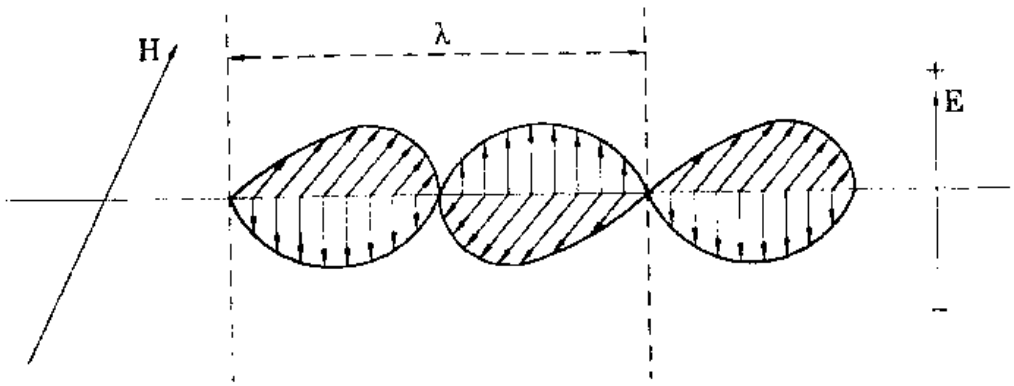
# Chương 1

# KHÁI NIỆM VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ

Các phương pháp phổ dựa trên cơ sở lí thuyết về sự tương tác của các bức xạ điện từ đối với các phân tử. Quá trình tương tác đó dẫn đến sự hấp thụ và phát xạ năng lượng và có liên quan chặt chẽ đến cấu trúc của phân tử, do đó người ta có thể sử dụng các phương pháp phổ để xác định cấu trúc của chúng.

## 1.1. Sự tương tác giữa vật chất và bức xạ điện từ

Các bức xạ điện từ bao gồm từ tia γ và tia vũ trụ đến các sóng vô tuyến trong đó có bức xạ vùng tử ngoại, khả kiến và hồng ngoại. Chúng sinh ra một từ trường và một điện trường biến đổi cùng tần số nhưng có hướng vuông góc với nhau *(hình 1.1)*.




***Hình 1.1** Sóng điện từ, H: từ trường, E: điện trường, λ: bước sóng.*

Các bức xạ điện từ được coi như vừa là sóng chuyển động, vừa là một dòng của các phần tử nhỏ gọi là photon. Khi coi là sóng nó được đặc trưng bằng các đại lượng: bước sóng (λ), tốc độ truyền sóng (c), chu kì (T), tần số (ν) với $\nu = \frac{1}{T}$ là số dao động trong một giây. Các đại lượng đó liên quan với nhau qua biểu thức:

$$\lambda\nu = c, \qquad \text{ở đây c là tốc độ ánh sáng.}$$

Chu kì T là khoảng thời gian ngắn nhất thực hiện một dao động.

Khi coi là dòng các hạt photon thì các hạt này có năng lượng (E) được biểu diễn theo biểu thức:

$$E = h\nu$$

h là hằng số Planck, h = 6.6262.10$^{-34}$ J.s



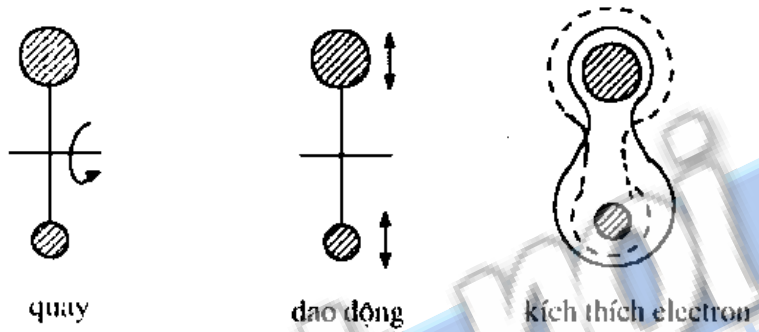
https://tieulun.hopto.org

Khi bức xạ điện từ tương tác với các phân tử vật chất có thể xảy ra theo hai cách: trạng thái năng lượng của phân tử thay đổi hoặc không thay đổi. Khi có sự thay đổi năng lượng thì phân tử có thể hấp thụ hoặc bức xạ năng lượng. Nếu gọi trạng thái năng lượng ban đầu của các phân tử là $E_1$, sau khi tương tác là $E_2$ thì có thể viết:

$$\Delta E=E_2-E_1$$

$\Delta E>0$: phân tử hấp thụ năng lượng, $\Delta E<0$: phân tử bức xạ năng lượng.

Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến các quá trình thay đổi trong phân tử (quay, dao động, kích thích electron phân tử...) hoặc trong nguyên tử (cộng hưởng spin electron, cộng hưởng từ hạt nhân) như hình 1.2.




***Hình 1.2** Các trạng thái kích thích phân tử.*

Mỗi một quá trình như vậy đều đòi hỏi một năng lượng nhất định đặc trưng cho nó, nghĩa là đòi hỏi bức xạ điện từ có một tần số hay chiều dài sóng nhất định để kích thích *(xem bảng 1.1)*.

Trong các bức xạ điện từ thì vùng phổ quang học có tần số $10^{12}$ đến $10^{15}$Hz gồm bức xạ hồng ngoại, khả kiến và tử ngoại.

*Đơn vị năng lượng:* thường dùng eV, kcal/mol, kJ/mol.

1 eV=23 kcal/mol~96,5 kJ/mol

*Đơn vị chiều dài sóng ($\lambda$):* m, cm, µm(micromet), nm (nanomet), Å (angstrôm).

1cm =$10^4$ µm = $10^7$nm = $10^8$Å

*Đơn vị tần số ($\nu$):* CPS , Hz (Hec), KHz (kilohec), MHz (megahec).

1 CPS (cycle per second) =1Hz (Hertz)

1MHz=$10^3$KHz=$10^6$Hz.

Số sóng $\bar{\nu}$ là số các sóng trong 1 cm:

$$\bar{\nu}=1/\lambda=\nu/c$$

Đơn vị số sóng luôn luôn dùng là $cm^{-1}$.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

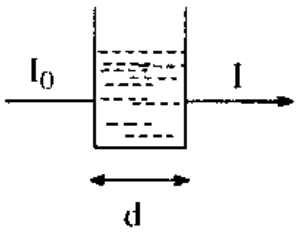
Dựa theo chiều dài bước sóng từ dài đến ngắn, các bức xạ điện từ được chia thành vùng khác nhau: sóng vô tuyến, sóng micro, hồng ngoại, nhìn thấy, tử ngoại, rơnghen, tia γ... (bảng 1.1). Chùm tia sáng không bị tán sắc sau khi đi qua lăng kính được gọi là ánh sáng đơn sắc. Mỗi ánh sáng đơn sắc có một màu nhất định gọi là màu đơn sắc.

## 1.2. Định luật Lambert-Beer

Khi chiếu một chùm tia sáng đơn sắc đi qua một môi trường vật chất thì cường độ của tia sáng ban đầu ($I_0$) sẽ bị giảm đi chỉ còn là I *(hình 1.3)*.

Tỉ số $I/I_0.100\%=T$ được gọi là độ truyền qua.

Tỉ số $(I_0-I)/I.100\%=A$ được gọi là độ hấp thụ.




***Hình 1.3***

Độ lớn của độ truyền qua (T) hay độ hấp thụ (A) phụ thuộc vào bản chất của chất, vào chiều dày d của lớp mỏng và vào nồng độ C của dung dịch. Có thể viết:

$$\lg(I_0/I)_\lambda=\varepsilon^\lambda Cd=D^\lambda$$

ở đây ε gọi là hệ số hấp thụ, C được tính bằng mol/l, d tính bằng cm, còn D gọi là mật độ quang. Cần chú ý là phương trình trên chỉ đúng với tia sáng đơn sắc.

Trong phân tích định lượng bằng phương pháp trắc quang người ta phải chọn một bước sóng λ nhất định, một chiều dày cuvet d nhất định và lập phương trình phụ thuộc của mật độ quang D vào nồng độ C:

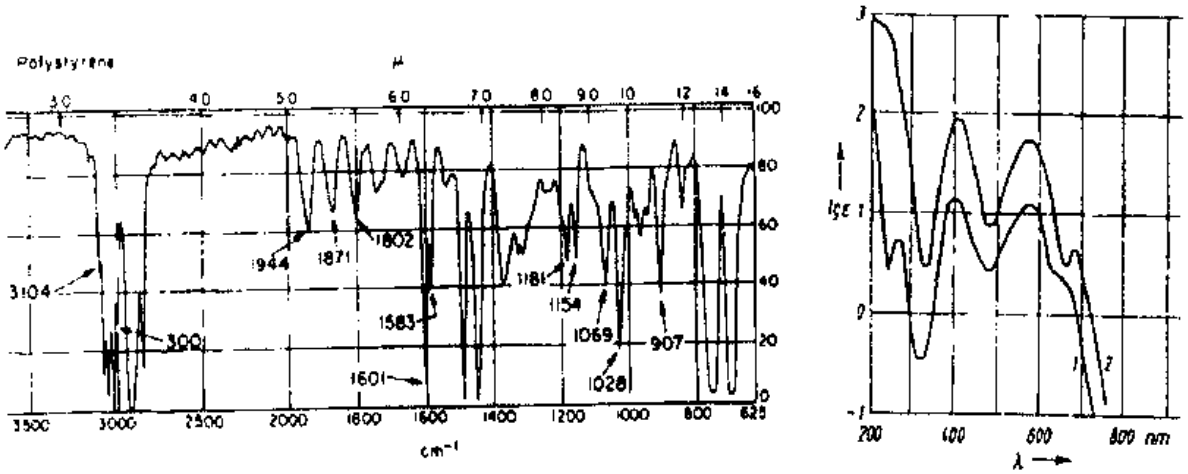
$$D_\lambda=f(C)$$

## 1.3. Đường cong hấp thụ và độ phân giải

Từ phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ dung dịch, chiều dày cuvet cũng như bản chất của chất, người ta còn thiết lập sự phụ thuộc của mật độ quang vào chiều dài bước sóng kích thích $D_\lambda=f(\lambda)$. Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc này gọi là phổ. Các đỉnh hấp thụ cực đại gọi là dải hay đỉnh hấp thụ, chiều cao của các đỉnh hấp thụ gọi là cường độ *(hình 1.4)*.



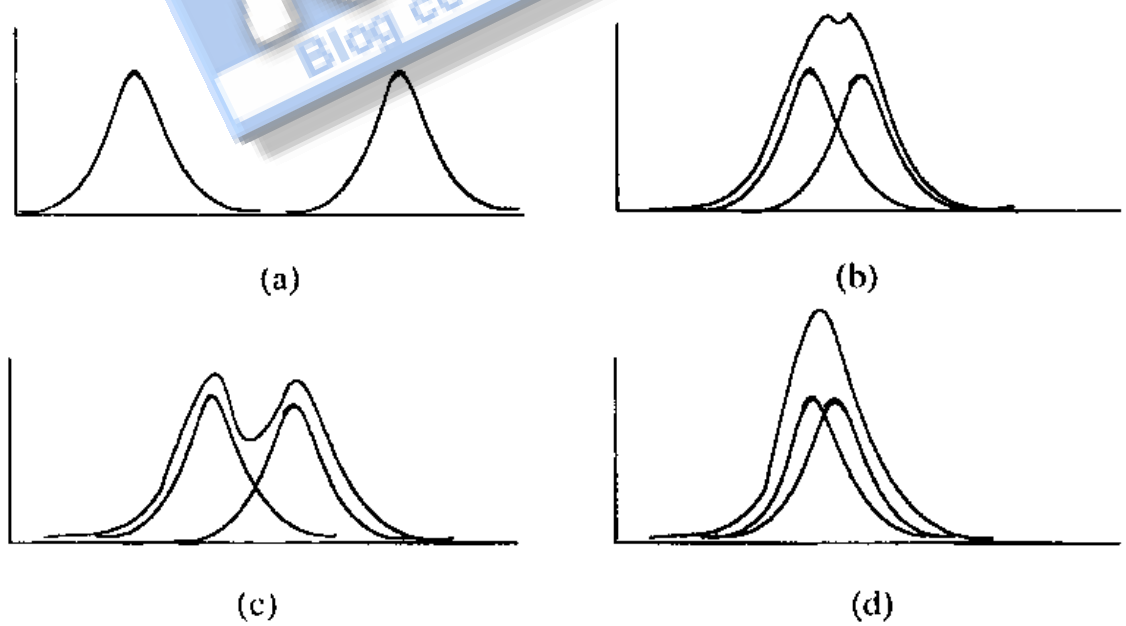
https://tieulun.hopto.org




*Hình 1.4 Phổ hấp thụ a)hồng ngoại ;b)tử ngoại.*

Các đỉnh hấp thụ có khi được tách ra khỏi nhau hoàn toàn, nhưng có nhiều khi chúng chồng lên nhau một phần hay gần như hoàn toàn *(hình 1.5)*. Sự tách biệt này phụ thuộc vào khả năng tách biệt của từng máy mà được gọi là khả năng phân giải của máy. Người ta định nghĩa độ phân giải R của máy là khả năng tách biệt 2 đỉnh hấp thụ có chiều dài bước sóng $\lambda$ và $\lambda + \Delta\lambda$:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$




*Hình 1.5 Hai đỉnh phổ a)tách hoàn toàn; b-d)chồng lên nhau.*

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 1.4. Vùng phổ quang học

Bức xạ điện từ bao gồm một vùng chiều dài sóng rất rộng, nhưng để kích thích các quá trình quay, dao động và kích thích electron chỉ có một vùng bước sóng hẹp từ 1mm đến 100Å hay $10^{-1}$ đến $10^{-7}$ cm. Giới hạn này nằm trong vùng phổ vi sóng (MW), hồng ngoại (IR), khả kiến (VIS) và tử ngoại (UV) như chỉ ra ở bảng 1.1. Hàng trên cùng chỉ ra các loại phổ, hàng thứ hai là các loại tương tác, hàng thứ ba là vùng phổ, hàng thứ tư là bước sóng $\lambda$ (đơn vị Å, μm, nm), số sóng $\bar{\nu}$ (cm$^{-1}$) và tần số $\nu$ (MHz); hàng thứ năm là các giá trị năng lượng tương ứng (kcal/mol) và hàng cuối cùng là mô hình các dạng kích thích.

Nhìn vào bảng 1.1 thấy rõ năng lượng cần thiết cho quá trình quay nhỏ hơn quá trình dao động và quá trình kích thích electron còn bước sóng tương ứng thì ngược lại.

## 1.5. Sơ đồ khối của phổ kế quang học

Sơ đồ khối của phổ kế quang học gồm các bộ phận chính sau *(hình 1.6)*:

(1) *Nguồn sáng*, tùy thuộc vào mỗi loại phổ kế mà có các nguồn sáng riêng, ví dụ phổ kế hồng ngoại dùng nguồn phát bức xạ hồng ngoại (đèn Globa, đèn Nernst, đèn Nicrom), phổ kế tử ngoại dùng nguồn phát bức xạ tử ngoại (đèn hidro hoặc đèn đơteri), phổ kế khả kiến dùng đèn Tungsten, phổ kế Raman dùng nguồn laze.

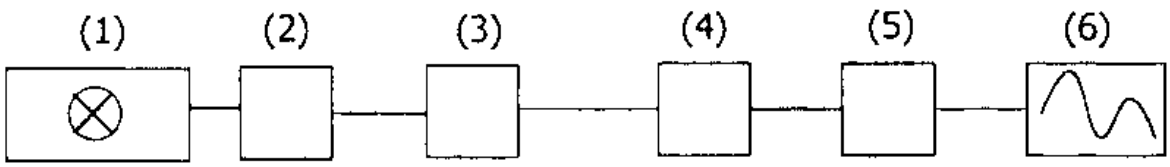
(2) *Cuvet mẫu*.

(3) *Bộ chọn sóng* có thể dùng kính lọc hay bộ đơn sắc (với lăng kính hay cách tử) để tách bức xạ đa sắc thành bức xạ đơn sắc.

(4) *Đêtectơ*, bộ phận phát hiện tín hiệu, biến tín hiệu quang thành tín hiệu điện. Có nhiều loại đêtectơ khác nhau như đêtectơ Vonteic, đêtectơ ống nhân quang, đêtectơ chuyển điện tích, đêtectơ cặp nhiệt điện, đêtectơ hỏa nhiệt.

(5) *Khuếch đại tín hiệu*.

(6) *Bộ phận đọc tín hiệu* (đồng hồ điện kế, bộ hiện số, bộ tự ghi, máy tính).



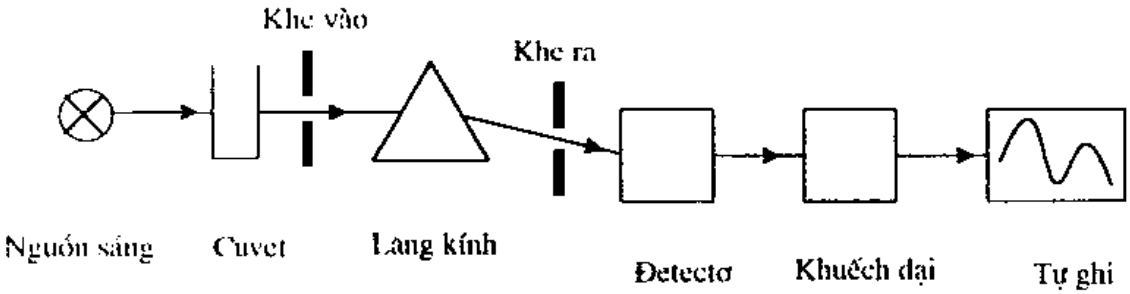

***Hình 1.6*** *Sơ đồ khối phổ kế.*

Về mặt thiết kế, người ta chế tạo hai kiểu máy: kiểu một chùm tia *(hình 1.7)* và kiểu hai chùm tia *(hình 1.8)*. Trước kia kiểu một chùm tia chỉ sử dụng đo từng điểm của chiều dài sóng, dùng cho phân tích định lượng, còn kiểu hai chùm tia có thể quét đồng thời cả một vùng chiều dài sóng liên tục, ví dụ từ 200 đến 1000 nm (phổ kế tử ngoại và khả kiến), từ 2,5 đến 25 μm.

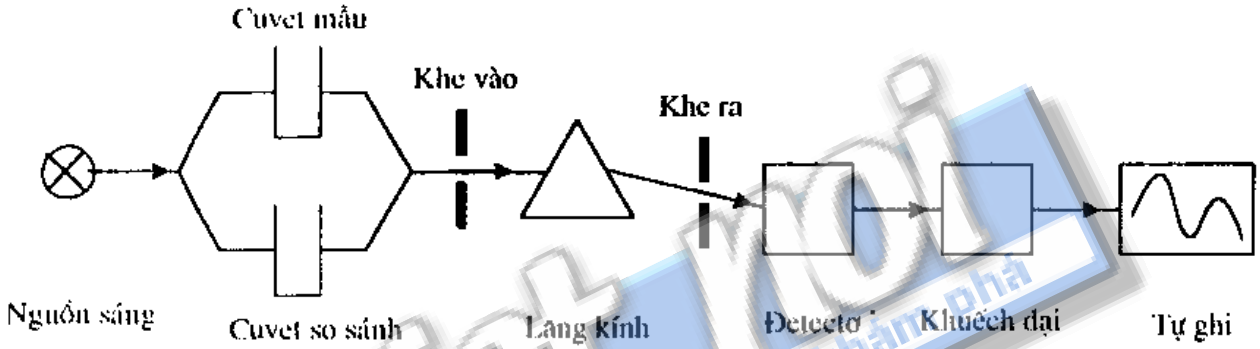


https://tieulun.hopto.org

tức 1000 $cm^{-1}$ đến 400 $cm^{-1}$ (phổ kế hồng ngoại). Ngày nay do việc sử dụng máy tính để lưu trữ và đọc tín hiệu cho nên các máy một chùm tia đã được thiết kế cho cả một phổ liên tục như máy hai chùm tia.

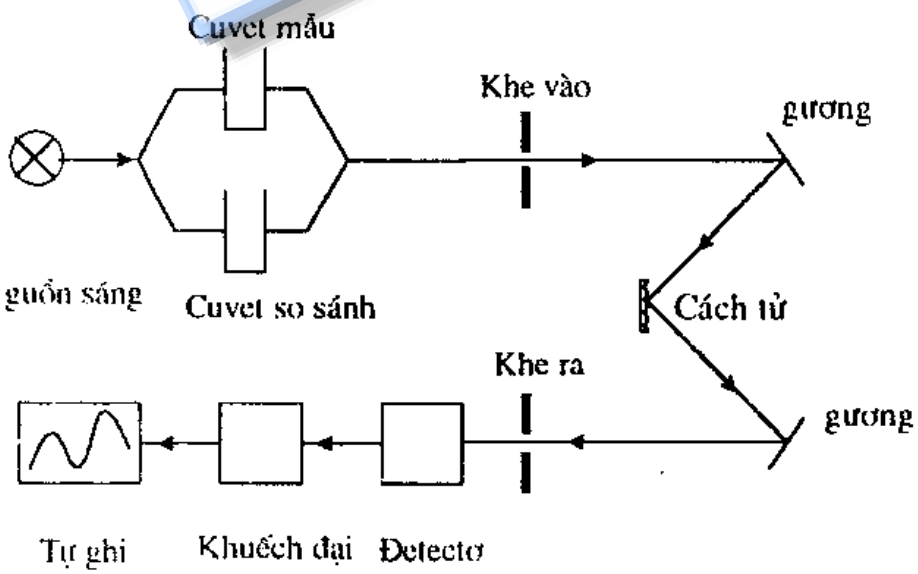



*Hình 1.7 Sơ đồ phổ kế một chùm tia dùng lăng kính.*




*Hình 1.8 Sơ đồ phổ kế hai chùm tia dùng lăng kính.*

Các phổ kế quang học hiện nay phổ biến sử dụng bộ đơn sắc bằng cách tử, sơ đồ quang đi theo hình 1.9 dưới đây:




*Hình 1.9 Sơ đồ phổ kế hai chùm tia dùng cách tử.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 1.1*** *Vùng phổ quang học.*

| Phổ | Phổ electron | | | | Phổ dao động quay | | Phổ quay | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tương tác | electron σ | electron π,n | | | dao động cao | dao động phân tử | quay phân tử | |
| Vùng phổ | UV chân không | UV | VIS | | IR gần | IR | IR xa | VI Sóng |
| | 100 Å 2000Å 200nm | | 4000Å 400nm | 0,8 µm 800 nm | 2,5 µm 4000cm$^{-1}$ | 50µm 200cm$^{-1}$ | 500µm 20cm$^{-1}$ | 1mm 10cm$^{-1}$ 3.10$^{5}$MHz |
| Năng lượng bức xạ (kcal/mol) | 2000-150 | 150-80 | 80-40 | | 40-15 | 15-0,6 | 0,6-0,06 | 0,06-0,03 |
| Dạng kích thích | | | | | | | | |



https://tieulun.hopto.org

# Chương 2

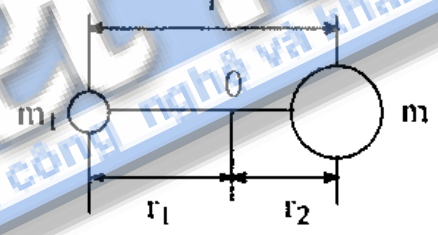
# PHƯƠNG PHÁP PHỔ QUAY, PHỔ HỒNG NGOẠI VÀ RAMAN

Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến quá trình quay, dao động xung quanh vị trí cân bằng của nó. Tùy theo năng lượng kích thích lớn hay nhỏ có thể xảy ra quá trình quay, dao động hay cả quay lẫn dao động đồng thời. Để kích thích các quá trình trên có thể sử dụng tia sáng vùng hồng ngoại (phổ hồng ngoại) hoặc tia khuếch tán Raman (phổ Raman). Phổ hồng ngoại viết tắt là IR (Infrared).

## 2.1. Cơ sở lí thuyết

### *2.1.1. Sự xuất hiện của quang phổ quay.*

Đối với các phân tử gồm hai nguyên tử có khối lượng khác nhau (như CO, HCl) có $\mu \neq 0$ có thể xếp vào mẫu quay của hai quả tạ có khối lượng $m_1$ và $m_2$. Giả thiết là trong quá trình quay thì khoảng cách giữa hai nguyên tử không thay đổi. Một mẫu như vậy được gọi là mẫu hai quả tạ hay rotato vững chắc *(hình 2.1)*.




***Hình 2.1** Mẫu rotato vững chắc.*

Khi phân tử gồm hai nguyên tử quay theo một hướng trong không gian thì momen quán tính I của quá trình được tính theo biểu thức:

$$I = mr_0^2 \qquad (2.1)$$

trong đó: $r_0 = r_1 + r_2$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Theo cơ học lượng tử thì năng lượng quay $E_q$ của các phân tử gồm hai nguyên tử được tính theo phương trình:

$$E_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = E_j \qquad (2.2)$$



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

trong đó I là momen quán tính, h là hằng số Planck, J là số lượng tử quay và J=1,2,3,...

Chia hai vế của phương trình (2.2) cho *hc* được:

$$F_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) \qquad (2.3)$$

Đặt $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ thì phương trình trên có dạng:

$$F_J = BJ(J+1) \qquad (2.4)$$

B được gọi là số lượng tử quay và $F_J$ là số hạng quay.

Bước chuyển dời năng lượng trong quá trình quay của phân tử gồm hai nguyên tử tuân theo qui tắc $\Delta J = \pm 1$ do đó:

$$\bar{\nu}_q = \frac{E_{J'}}{hc} - \frac{E_J}{hc} = BJ'(J'+1) - BJ(J+1)$$

$$\bar{\nu}_q = 2B(J+1) \qquad (2.5)$$

Khi J thay đổi thì $F_J/hc$ và $\bar{\nu}_q$ thay đổi theo:

| J | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $F_J/hc$ | 0 | 2B | 6B | 12B | 20B |
| $\bar{\nu}_q$ | 2B | 4B | 6B | 8B | 10B |

Từ bảng trên thấy rõ khi J tăng thì $F_J$ tăng nhanh còn $\bar{\nu}_q$ tăng lần lượt mỗi đoạn 2B. Tuy nhiên đối với các phân tử thực thì khoảng cách giữa các đỉnh hấp thụ không bằng nhau nghĩa là không phải đều bằng 2B. Nguyên nhân là do khi phân tử quay thì khoảng cách giữa các phân tử cũng thay đổi. Bởi vậy đối với các phân tử thực thì phương trình số sóng của phân tử quay phải tính theo:

$$\bar{\nu}_q = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

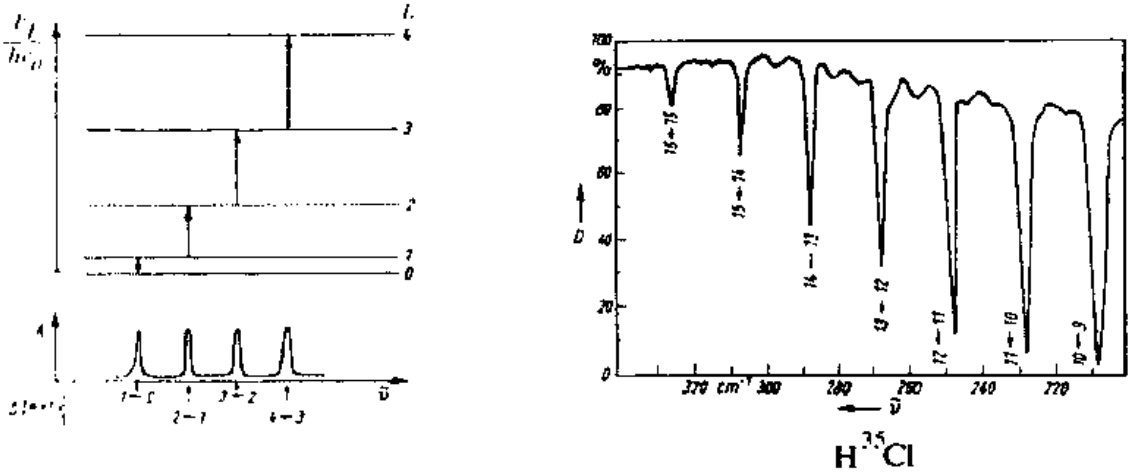
trong đó D là năng lượng phân li của phân tử. Hình 2.2 chỉ ra sơ đồ số hạng quay (a) và phổ quay của phân tử $H^{35}Cl$ (b).

***Bảng 2.1*** *Giá trị hằng số quay B của một số phân tử.*

| Phân tử | B, $cm^{-1}$ | Phân tử | B, $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 60,8 | $O_2$ | 1,45 |
| HF | 20,91 | $Cl_2$ | 0,244 |
| LiH | 4,23 | $Br_2$ | 0,081 |
| CO | 1,93 | $I_2$ | 0,037 |



https://tieulun.hopto.org



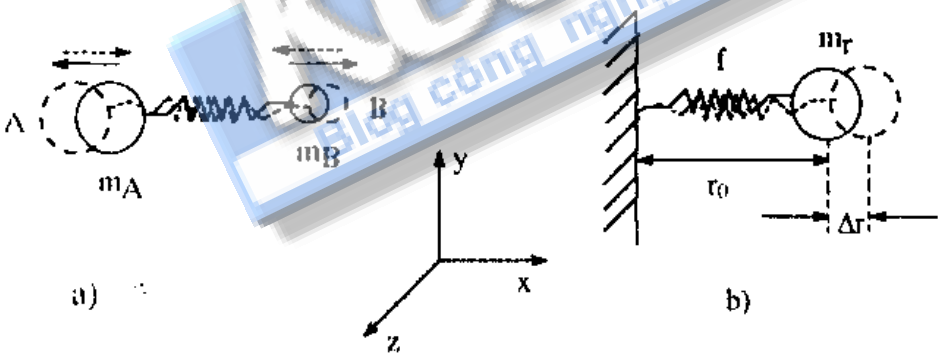

(a) (b)

*Hình 2.2 Sơ đồ biểu diễn số hạng quay và phổ của phân tử gồm hai nguyên tử.*

Để kích thích phân tử quay, người ta thường dùng nguồn vi sóng cho nên phổ này được gọi là phổ vi sóng hoặc dùng tia sáng vùng hồng ngoại xa cho nên người ta còn gọi quang phổ quay là quang phổ hồng ngoại xa.

### *2.1.2. Sự xuất hiện của quang phổ dao động*

Đối với các phân tử gồm hai nguyên tử người ta đưa vào mẫu hai hòn bi nối với nhau bởi một chiếc lò xo. Khoảng cách bình thường giữa hai hòn bi đó là $r_o$, nếu giữ chặt một hòn bi và kéo hòn bi kia ra một đoạn *dr* rồi thả tự do thì nó sẽ dao động quanh vị trí cân bằng với biên độ *dr* không đổi. Mẫu này được gọi là dao động tử điều hòa *(xem hình 2.3)*.




*Hình 2.3 Sơ đồ mẫu phân tử gồm hai nguyên tử dao động.*

Theo cơ học cổ điển thì tần số dao động điều hoà được tính theo phương trình:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \qquad (2.6)$$

ở đây k là hằng số lực, M là khối lượng rút gọn.

Như vậy tần số dao động phụ thuộc vào hằng số lực của liên kết giữa các nguyên tử và phụ thuộc vào khối lượng của các nguyên tử trong phân tử.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Theo cơ học cổ điển thì năng lượng của dao động tử điều hoà được tính theo phương trình:

$$E_t = \frac{1}{2}k(dr)^2 \qquad (2.7)$$

do đó khi dr=0 thì $E_t$=0, nghĩa là khi dao động tử ở trạng thái cân bằng thì năng lượng của nó bằng 0. Đường cong thế năng của nó là một đường parabon, có cực tiểu tại $r_o$ (*hình 2.4*).

Theo cơ học lượng tử, khi các phân tử dao động chúng chỉ có thể chiếm từng mức năng lượng nhất định chứ không thay đổi liên tục và phương trình năng lượng của phân tử thực được tính theo:

$$E_t = h\nu(v + \frac{1}{2}) = E_v \qquad (2.8)$$

v=0,1,2,... được gọi là số lượng tử dao động.

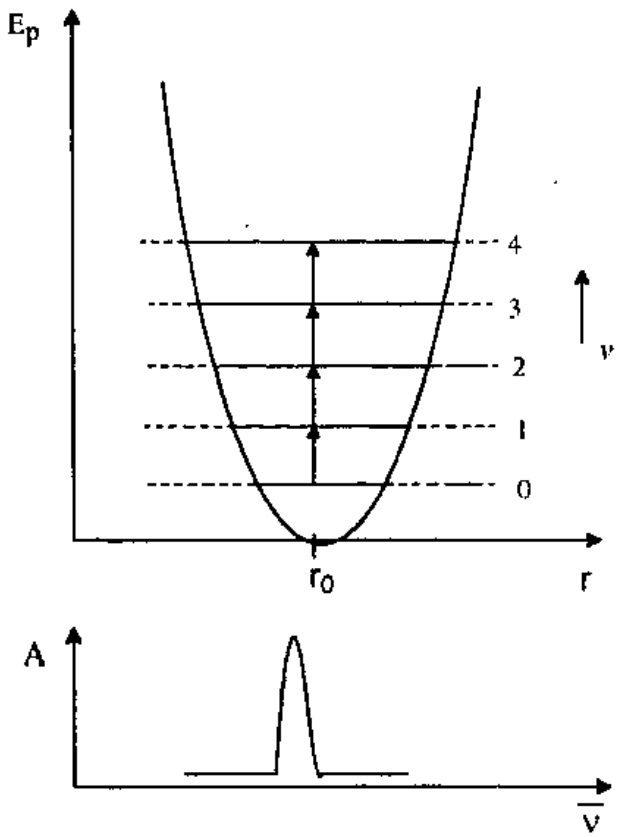
Khi v=0 thì $E_{v=0} \neq 0$, như vậy khi phân tử không dao động nó vẫn chứa một năng lượng nhất định gọi là năng lượng điểm không.

Vì phân tử thực không phải là dao động điều hòa nên phương trình năng lượng của nó phải được bổ chính theo công thức:

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\nu^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (2.9)$$

ở đây D là năng lượng phân li của phân tử.

Đường cong thế năng của dao động không điều hòa không phải là một đường parabon như dao động điều hòa *(xem hình 2.5)*.




***Hình 2.4*** *Đường cong thế năng và phổ dao động của dao động tử điều hòa đơn giản.*



https://tieulun.hopto.org

***Bảng 2.2*** *Tần số dao động cơ bản và dao động cao của HCl và CO (giá trị thực nghiệm).*

| Bước chuyển | | HCl | CO |
|---|---|---|---|
| v | v' | $\nu(cm^{-1})$ | $\nu(cm^{-1})$ |
| 0 | 1 | 2885 | 2143 |
| 0 | 2 | 5668 | 4220 |
| 0 | 3 | 8347 | 6350 |

Qui tắc lựa chọn đối với phân tử dao động $\Delta v = \pm 1, \pm 2, ...$ Như vậy khi phân tử dao động có thể tiếp nhận các bước chuyển năng lượng sau:

v=0→v=1 gọi là dao động cơ bản

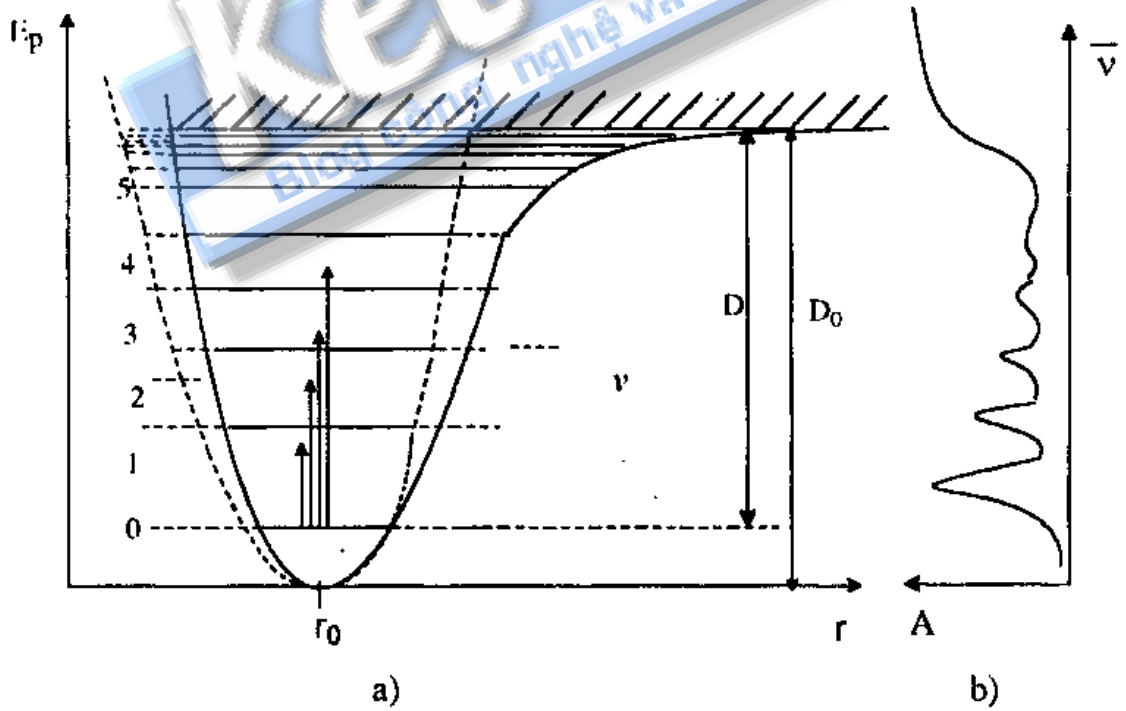
v=0→v=2 gọi là dao động cao mức 1

v=0→v=3 gọi là dao động cao mức 2

v=0→v=4 gọi là dao động cao mức 3

. . . . . .

v=0→v=n gọi là dao động cao mức n-1




*Hình 2.5 Đường cong thế năng (a) và phổ dao động (b) của dao động tử không điều hòa*

Tuy nhiên xác suất của các bước chuyển này (cường độ vạch phổ) giảm dần khi bậc dao động tăng *(xem hình 2.6 và bảng 2.2)*.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

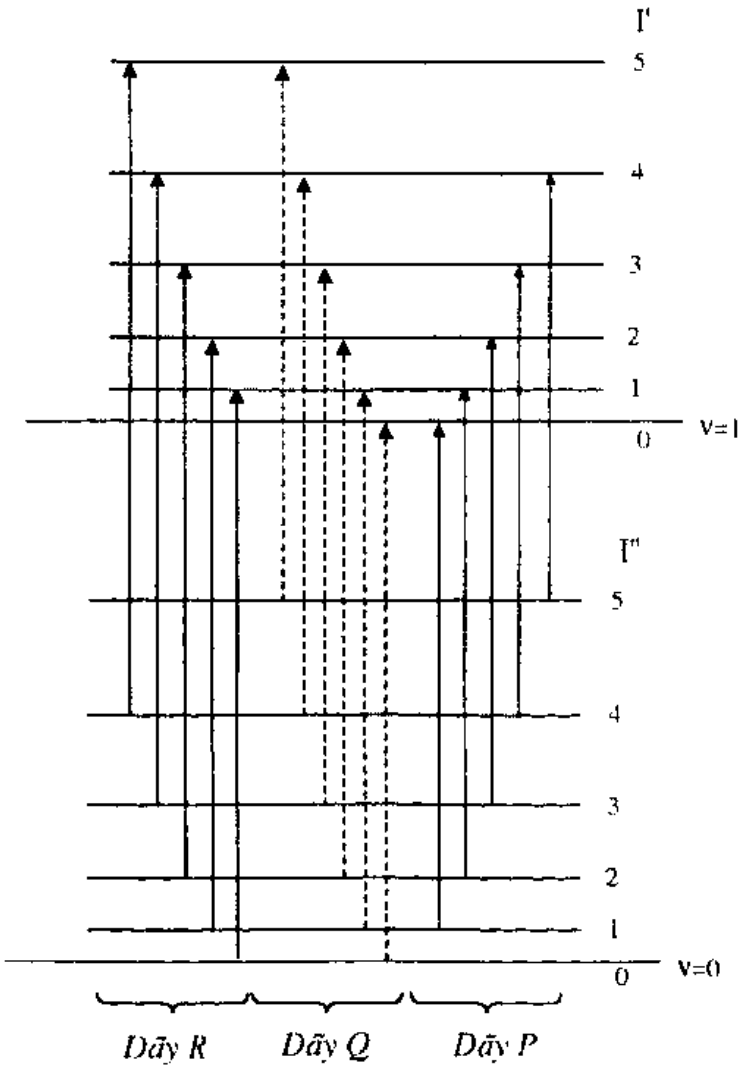
### *2.1.3. Dao động quay của phân tử*

Khi kích thích năng lượng thích hợp thường xảy ra quá trình phân tử vừa quay vừa dao động gọi là dao động quay của phân tử. Năng lượng dao động quay bằng tổng năng lượng quay và năng lượng dao động:

$$E_{dq} = E_q + E_{đ} = (v + 1/2)hv + Bhc\ J(J + 1) \qquad (2.10)$$

Đối với phân tử dao động quay phải tuân theo qui tắc lựa chọn $\Delta J=\pm 1$ và $\Delta v=\pm 1,\pm 2,\pm 3,...$

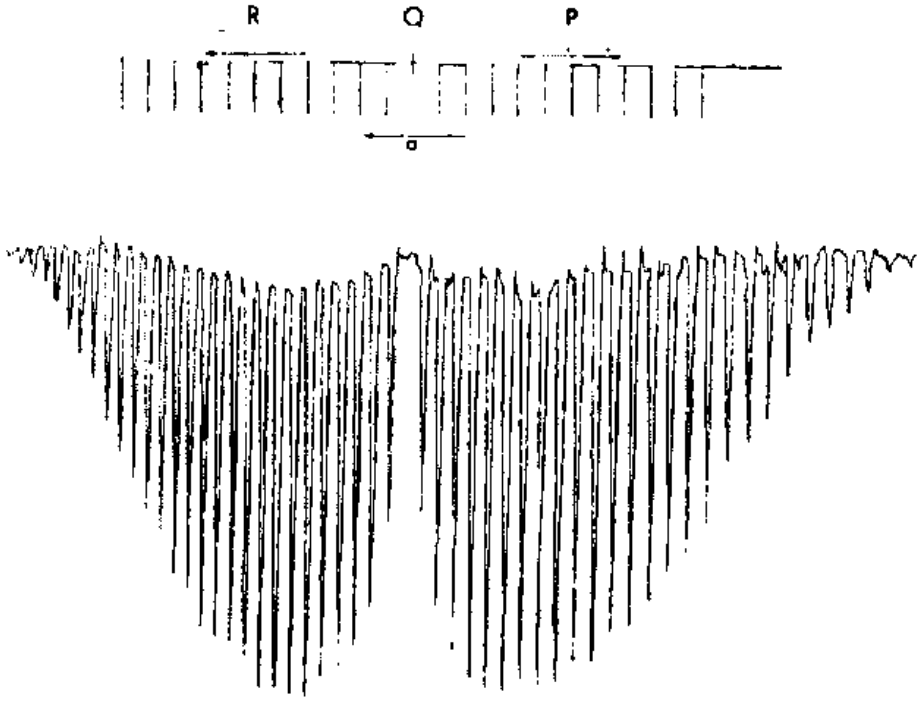
Theo qui tắc lựa chọn trên, phổ dao động quay của các phân tử gồm hai nguyên tử có hai nhánh P và R. Điểm Q ứng với bước nhảy J=0 và v=1 không xảy ra sự kích thích *(xem hình 2.6)*. Ví dụ phân tử CO cho phổ có hai nhánh như chỉ ra trên hình 2.7.




***Hình 2.6*** *Sơ đồ số hạng quay của phân tử. $\Delta J=0$,: không xảy ra sự kích thích (điểm Q), $\Delta J<0$ ứng với nhánh P, $\Delta J>0$ ứng với nhánh R.*



https://tieulun.hopto.org




*Hình 2.7 Phổ dao động quay của khí CO.*

### *2.1.4. Hiệu ứng Raman*

Khi chiếu một chùm tia sáng vào một dung dịch keo rồi quan sát theo hướng thẳng góc với tia chiếu ban đầu người ta có thể nhận thấy chùm tia tán xạ (hiệu ứng Tyndall).

Tương tự, khi thay dung dịch keo bằng một dung dịch thật, tức là một dung dịch đồng nhất, bằng các dụng cụ quang học người ta cũng nhận thấy được các tia tán xạ theo hướng thẳng góc với tia ban đầu có tần số $\nu_0$ bằng tần số của tia kích thích (tia Rayleigh), ngoài ra còn nhận được các tia có tần số nhỏ hơn $\nu_0-\nu_d$ (vạch Stoke) và lớn hơn $\nu_0+\nu_d$ (vạch anti-Stoke) có cường độ yếu hơn vạch $\nu_0$.

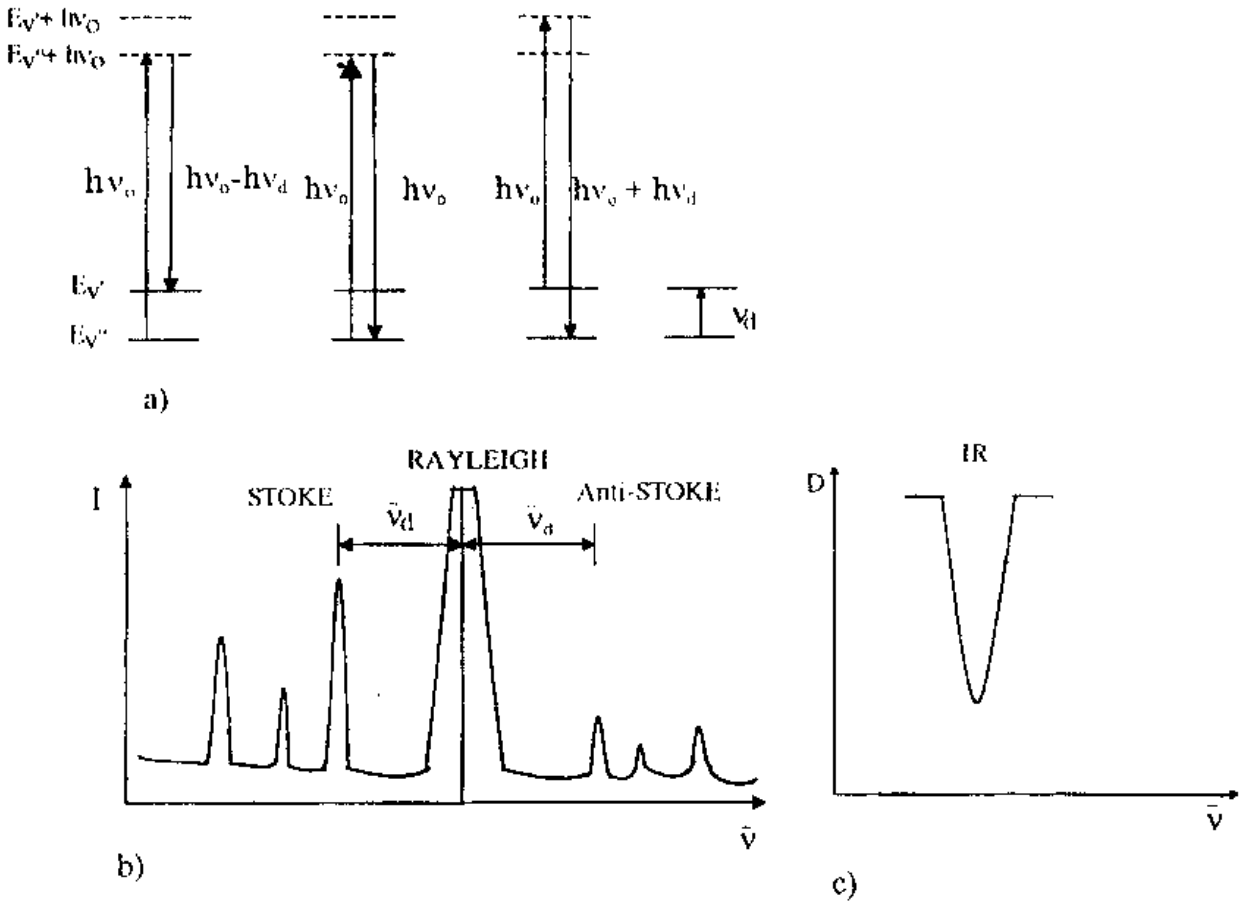
Các tia tán xạ có tần số $\nu_0\pm\nu_d$ được gọi là tia tán xạ Raman. Nguyên nhân xuất hiện tia Raman là do tương tác của các tia sáng kích thích với các phân tử làm biến dạng tuần hoàn lớp vỏ electron của các nguyên tử trong phân tử và dẫn đến làm dao động các hạt nhân nguyên tử với tần số $\nu_d$. Năng lượng của các tia Raman bằng hiệu hay tổng năng lượng của các tia kích thích ban đầu và năng lượng dao động:

$$E_{Raman} = E_0 \pm E_d = h(\nu_0 \pm \nu_d) \qquad (2.11)$$

Bloc công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 2.8*** *Sơ đồ bước chuyển năng lượng của tia tán xạ (a); phổ Raman (b); phổ hồng ngoại (c).*

Theo quan điểm lượng tử, các vạch Stoke và anti-Stoke xuất hiện là do phân tử đã hấp thụ và bức xạ năng lượng $h\nu_d$ như sơ đồ trên (*hình 2.8*).

***2.1.5. Dao động chuẩn của phân tử.***

Các nguyên tử trong phân tử dao động theo ba hướng trong không gian gọi là dao động chuẩn của phân tử.

Số dao động chuẩn trong phân tử có N nguyên tử tối đa bằng 3N-5 (đối với phân tử thẳng như $CO_2$) và 3N-6 (đối với phân tử không thẳng như $H_2O$). Mỗi dao động chuẩn có một mức năng lượng nhất định, tuy nhiên có trường hợp 2, 3 dao động chuẩn có cùng một mức năng lượng. Các dao động chuẩn nào có cùng một mức năng lượng gọi là dao động thoái biến.

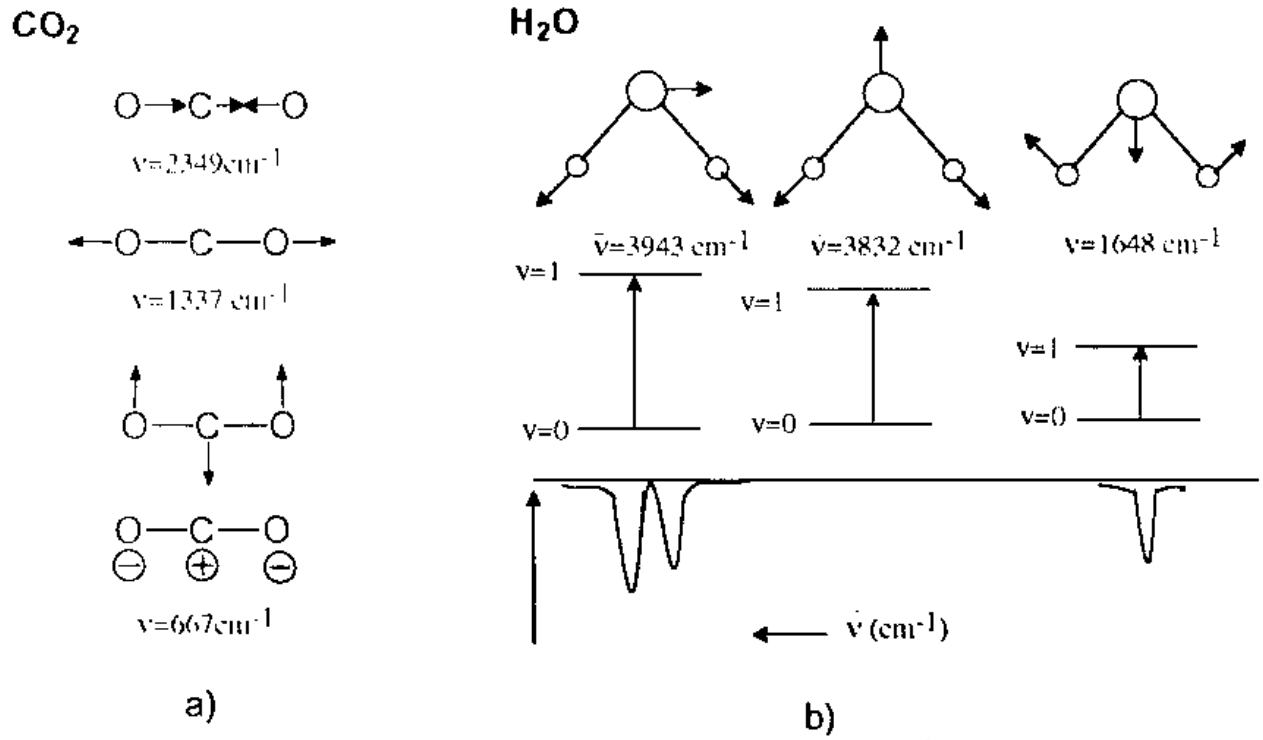
Người ta phân biệt các dao động chuẩn thành hai loại:

1) Dao động hoá trị *(kí hiệu là $\nu$)* là những dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết.

2) Dao động biến dạng *(kí hiệu là $\delta$)* là những dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử.



https://tieulun.hopto.org




***Hình 2.9** Dao động riêng của phân tử $CO_2$ (a) và $H_2O$ (b).*

Mỗi loại dao động còn được phân chia thành dao động đối xứng *(kí hiệu là $\nu_s$ và $\delta_s$)* và bất đối xứng *(kí hiệu là $\nu_{as}$ và $\delta_{as}$)*. Ví dụ, phân tử $CO_2$ và $H_2O$ gồm 3 nguyên tử có thể có các dao động riêng *(xem hình 2.9)*. Phân tử $CO_2$ thẳng có 3N-5 = 3.3-5 = 4 dao động chuẩn, trong đó có 1 dao động hoá trị đối xứng ($\nu_s$), 1 dao động hoá trị bất đối xứng ($\nu_{as}$) và 2 dao động biến dạng đối xứng ($\delta_s$). Hai dao động biến dạng này có cùng một mức năng lượng bởi vì hai dao động này hoàn toàn giống nhau *(xem hình 2.9a)*. Phân tử nước không thẳng sẽ có 3.3-6=3 dao động chuẩn, gồm hai dao động hoá trị ($\nu_s$ và $\nu_{as}$) và một dao động biến dạng đối xứng ($\delta_s$) với các mức năng lượng khác nhau *(xem hình 2.9b)*.

***Điều kiện kích thích dao động:***

1-Các dao động chỉ bị kích thích bởi bức xạ hồng ngoại nếu trong quá trình dao động momen lưỡng cực của phân tử bị biến đổi còn độ phân cực của phân tử không đổi:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \text{ và } \frac{\partial \alpha}{\partial r} = 0$$

2- Các dao động chỉ bị kích thích bởi bức xạ Raman nếu trong quá trình dao động độ phân cực của phân tử bị biến đổi còn momen lưỡng cực của phân tử không thay đổi:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} = 0 \text{ và } \frac{\partial \alpha}{\partial r} \neq 0$$

Các phổ kế dùng bức xạ hồng ngoại kích thích được gọi là phổ kế hồng ngoại và phổ ghi được gọi là phổ hồng ngoại.

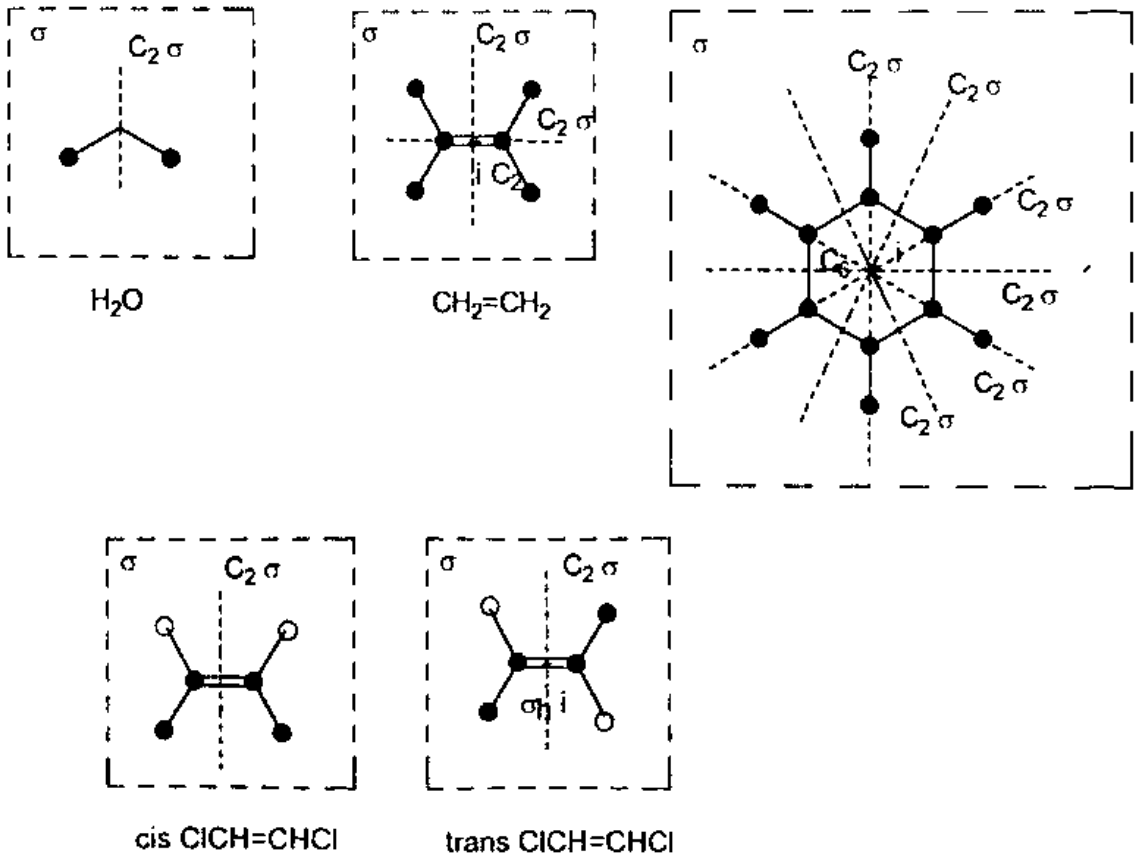

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### *2.1.6. Sự liên quan giữa tính đối xứng của phân tử và dao động chuẩn*

Đặc trưng của phổ hồng ngoại và dao động chuẩn trong phân tử có liên quan chặt chẽ với tính đối xứng của phân tử. Mỗi một phân tử có thể chiếm các yếu tố đối xứng khác nhau và tập hợp các yếu tố đối xứng này cho các nhóm đối xứng tiêu biểu. Trong trường hợp đơn giản phân tử chứa tâm đối xứng i, trục đối xứng $C_n$ và mặt đối xứng σ, ví dụ ở các phân tử $H_2O$, etilen $C_2H_4$, benzen $C_6H_6$, *cis-* và *trans*-dicloetilen ClCH=CHCl *(hình 2.10)*.

Mỗi phân tử trên chiếm một số yếu tố đối xứng và được xếp vào mỗi loại nhóm đối xứng khác nhau, đồng thời có một số dao động chuẩn tương ứng.




***Hình 2.10** Các yếu tố đối xứng của $H_2O$ (a), etilen $C_2H_4$ (b), benzen $C_6H_6$ (c), cis- (d) và trans-dicloetilen ClCH=CHCl (e).*

Các dao động riêng này có thể hoạt động trong phổ hồng ngoại hoặc phổ Raman. Về mặt lí thuyết, các phân tử có tâm đối xứng thì các dao động hoạt động trong phổ hồng ngoại sẽ bị cấm trong phổ Raman và ngược lại, còn các phân tử không chứa tâm đối xứng thì các dao động có thể vừa hoạt động trong phổ hồng ngoại vừa hoạt động trong phổ Raman. Ví dụ phân tử *trans*-dicloetilen ClCH=CHCl chứa tâm đối xứng i có 12 dao động thì 6 dao động hoạt động trong phổ hồng ngoại còn 6 dao động kia hoạt động trong phổ Raman. Trái lại ở phân tử *cis*-dicloetilen ClCH=CHCl cả 12 dao động đều hoạt động trong phổ Raman, trong đó 10 dao động hoạt động trong phổ hồng ngoại.

Bảng 2.3 chỉ ra mối liên quan giữa tính đối xứng, dao động riêng và mức độ hoạt động trong phổ hồng ngoại (IR) và phổ Raman. Trên bảng ghi các kí hiệu sau:



https://tieulun.hopto.org

- Các chữ A, g và số 1 chỉ ra tính đối xứng của dao động, còn các chữ B, u và số 2 chỉ ra tính bất đối xứng của dao động đối với một yếu tố đối xứng.
- Dấu + và dấu - chỉ ra hoạt động (+) hay bị cấm (-)

Chữ p là phân cực và dp là không phân cực của tín hiệu hấp thụ trong phổ Raman.

***Bảng 2.3** Tính đối xứng và dao động riêng của một số phân tử.*

| Nhóm đối xứng, yếu tố đối xứng | Loại dao động | IR | Raman | Ví dụ |
|---|---|---|---|---|
| $C_{2h}$ $1C_2$, $1\sigma_h$, i | $A_g$ | - | p+ | *trans*-CHCl=CHCl |
| | $A_u$ | + | - | |
| | $B_g$ | - | dp | |
| | $B_u$ | + | - | |
| $C_{2v}$ $1C_2$, $2\sigma_v$ | $A_1$ | + | p | $H_2O$ |
| | $A_2$ | - | dp | |
| | $B_1$ | + | dp | *cis*-CHCl=CHCl |
| | $B_2$ | + | dp | |
| $D_{2h}$ $3C_2$, $3\sigma_v$, i | $A_g$ | - | p | $C_2H_4$ |
| | $A_u$ | - | - | |
| | $B_{1g}$ | - | dp | |
| | $B_{1u}$ | + | - | |
| | $B_{2g}$ | - | dp | |
| | $B_{2u}$ | + | - | |
| | $B_{3g}$ | - | dp | |
| | $B_{3u}$ | + | - | |
| $D_{6h}$ $1C_6$, $6C_2$, $1\sigma_h$, $6\sigma_v$, i | $A_{1g}$ | - | p | $C_6H_6$ |
| | $A_{1u}$ | - | - | |
| | $A_{2g}$ | - | - | |
| | $A_{2u}$ | - | - | |
| | $B_{1g}$ | + | - | |
| | $B_{1u}$ | - | - | |
| | $B_{2g}$ | - | - | |
| | $B_{2u}$ | - | - | |
| | $E_{1g}$ | - | dp | |
| | $E_{1u}$ | + | - | |
| | $E_{2g}$ | - | p+ | |
| | $E_{2u}$ | - | - | |

## 2.2. Sơ đồ cấu tạo máy và kĩ thuật ghi phổ

### *2.2.1. Phổ kế hồng ngoại*

Phổ kế hồng ngoại hiện nay gồm các loại: phổ kế hồng ngoại một chùm tia dùng kính lọc, phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc và phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR).

*Phổ kế hồng ngoại một chùm tia dùng kính lọc* là loại đơn giản dùng cho phân tích định lượng khí. Sơ đồ của máy chỉ ra ở hình 2.11. Trong máy có hệ thống quang học và một bơm để hút mẫu khí dùng nguồn pin.

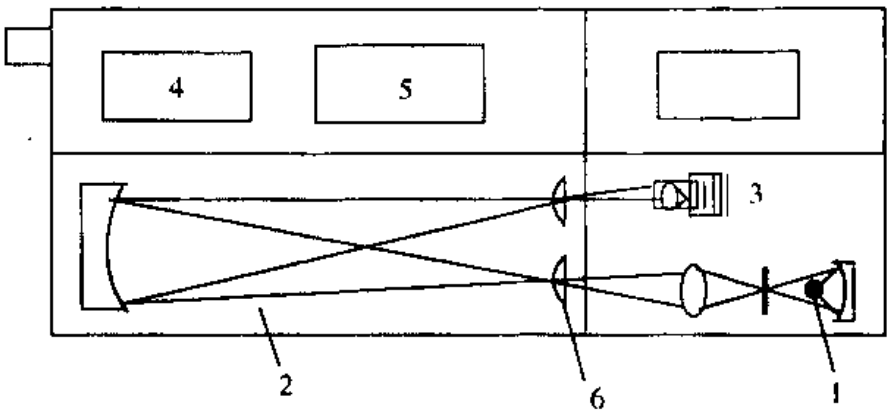
*Phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc* là loại dùng phổ biến trước đây, máy ghi phổ quét cả vùng từ 4000 $cm^{-1}$ đến 200 $cm^{-1}$ có nối với bộ tự ghi hay máy vi tính.

Viet noi
Blog công nghệ và khám phá

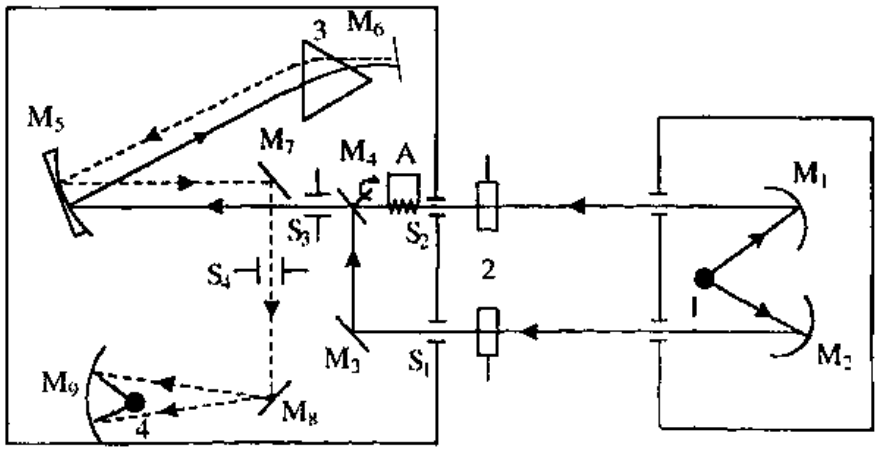

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Sơ đồ phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc được chỉ ra trên hình 2.12. từ nguồn sáng phát ra hai chùm tia song song, một đi qua mẫu, một đi qua cuvet so sánh, sau đó chập lại đi qua khe vào $S_3$ đến lăng kính (hoặc cách tử) rồi qua khe ra $S_4$ đi đến đêtectơ.




*Hình 2.11. Sơ đồ phổ kế hồng ngoại một chùm tia dùng kính lọc. 1- nguồn sáng; 2-cuvet; 3-đêtectơ; 4-bơm; 5-pin; 6-cửa sổ cuvet.*




*Hình 2.12. Sơ đồ phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc. 1- nguồn sáng; 2-cuvet mẫu và cuvet so sánh; 3-bộ đơn sắc; 4-đêtectơ. ($S_1$, $S_2$ là cửa sổ, $M_1$ - $M_9$ là gương, $S_3$, $S_4$ là khe vào và khe ra)*

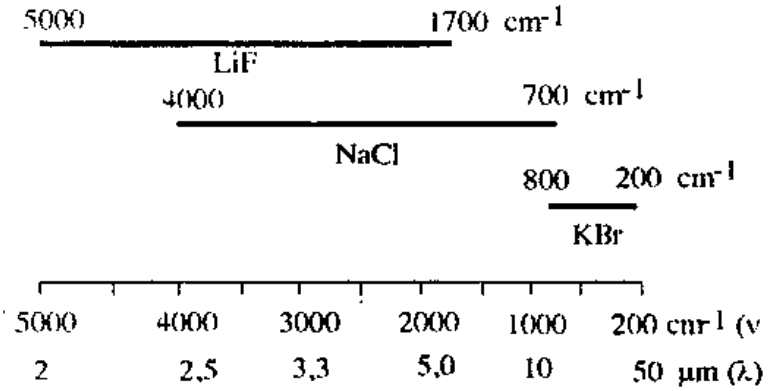
*Nguồn sáng* cho máy phổ hồng ngoại thường dùng đèn Nernst (hỗn hợp oxit kim loại 85% $ZrO_2$ và 15% $Y_2O_3$), đèn Globa (silic cacbua $SiC_2$), đèn Nicrom (dây đốt niken-crom), nhiệt độ đốt nóng khoảng 700-800°C.

*Lăng kính* gồm 3 cái chế tạo từ các vật liệu KBr, NaCl và LiF vì mỗi loại chỉ cho một vùng ánh sáng hồng ngoại đi qua *(hình 2.13)*. Cách tử chế tạo bằng thủy tinh, trên mỗi milimet được vạch từ 200 đến 300 vạch cách đều nhau.

*Đetectơ* cho phổ kế hồng ngoại thường hay dùng là đetectơ tế bào nhân quang, cặp nhiệt điện hoặc hỏa nhiệt.



https://tieulun.hopto.org




***Hình 2.13** Vùng ánh sáng hồng ngoại truyền qua được các vật liệu.*

*Detectơ tế bào nhân quang* gồm nhiều lá kim loại trên đó phủ bột kim loại nhạy sáng như selen, silic. Khi có một photon đập vào bề mặt kim loại sẽ phát ra hàng trăm electron, các electron này lại chuyển động đến lá kim loại thứ hai, và mỗi electron đập vào sẽ phát ra hàng trăm electron nữa và cứ tiếp tục như vậy đi đến các lá kim loại sau, cuối cùng có hàng chục triệu electron được phát ra từ một photon. Các electron này đi đến anot, tạo ra một dòng điện mà điện thế của nó tỉ lệ với cường độ ánh sáng đập vào *(xem hình 2.14)*.

***Hình 2.14** Sơ đồ hoạt động của detectơ tế bào nhân quang.*

*Detectơ cặp nhiệt điện* được chế tạo từ hai thanh kim loại khác nhau như bismut và antimoan, tạo ra một điện thế nhỏ khi đốt nóng ở chỗ tiếp giáp nhau bằng bức xạ hồng ngoại. Chỉ cần có một sự thay đổi rất nhỏ nhiệt độ của của bức xạ chiếu vào đã làm biến thiên cường độ dòng điện sinh ra(nhiệt độ bức xạ thay đổi $10^{-6}$ °K, điện thế thay đổi 6-8 μV/μW). Detectơ cặp nhiệt điện có trở kháng thấp nên thường được nối với bộ tiền khuếch đại có trở kháng cao.

*Detectơ hỏa nhiệt* được chế tạo từ những miếng đơn tinh thể của các chất hỏa nhiệt. Chúng là chất cách điện (chất điện môi) có tính chất điện và nhiệt rất đặc biệt, như các chất triglixin sunfat (TGS), đơteritriglixin sunfat (DTGS), đơteri L-alanin triglixin sunfat (DLATGS),v.v...Các chất này được kẹp vào giữa hai điện cực đóng vai trò một tụ điện mà điện dung của nó phụ thuộc mạnh vào sự thay đổi nhiệt độ. Khi nối hai điện cực vào một mạch điện sẽ xuất hiện một dòng điện mà điện thế của nó thay đổi rất nhạy với sự thay đổi nhiệt độ của bức xạ hồng ngoại chiếu vào.

Đêtectơ hỏa nhiệt có độ nhạy cao và thời gian đáp ứng nhanh, với điện trở tải 100 MΩ thì


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

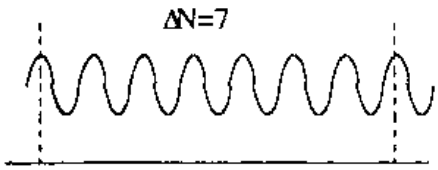
thời gian đáp ứng là 1 ms (miligiây - msec) và độ nhạy là 100.

*Cuvet* đo phổ hồng ngoại có hai loại: cuvet đo mẫu lỏng và cuvet đo mẫu khí.

Cuvet đo mẫu lỏng (chất tinh khiết hay dung dịch) có cấu tạo gồm hai tấm cửa sổ bằng NaCl, KBr hoặc LiF, một vòng đệm ở giữa có độ dày bằng độ dày cuvet, vòng đệm và giá đỡ bên ngoài, ở một tấm cửa sổ và giá đỡ có khoan hai lỗ để nạp mẫu *(xem hình 2.15)*. Trên cuvet có ghi rõ độ dày lớp mỏng dung dịch bên trong, khi đo phải chọn một cặp cuvet có độ dày như nhau để đựng mẫu chất và dung môi so sánh. Để kiểm tra chính xác chiều dày cuvet, người ta đặt một cuvet không vào máy rồi đo trong một vùng bước sóng được tín hiệu phổ hình sin, rồi tính theo công thức:

$$d = \frac{\Delta N}{2(\nu_1 - \nu_2)}$$

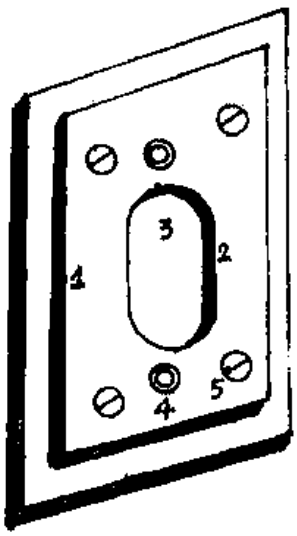
d là chiều dày lớp mỏng cuvet, ΔN là số đỉnh cực đại, $\nu_1$ và $\nu_2$ là số sóng. Ví dụ với phổ hình sin dưới đây ta có:

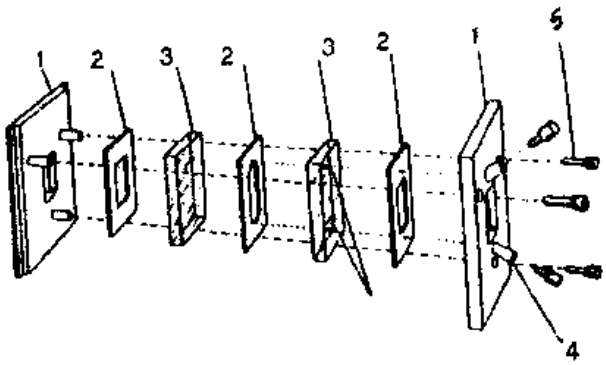



$$d = \frac{\Delta N}{2(\nu_1 - \nu_2)} = \frac{7}{2(3200 - 2600)} = 0{,}0116\text{cm}$$

$\nu_1$=3200 cm$^{-1}$ $\nu_2$=2600 c

Các mẫu khí được đo bằng một loại cuvet đặc biệt, vì độ hấp thụ của các khí thấp nên đường ánh sáng qua mẫu phải dài. Chiều dài thực của mỗi cuvet khí chỉ độ 10 cm nhưng đường ánh sáng đi qua phải dài hàng mét, do đó cần có một hệ thống gương đặt trong cuvet để ánh sáng đi qua lại mẫu nhiều lần *(xem hình 2.16)*.

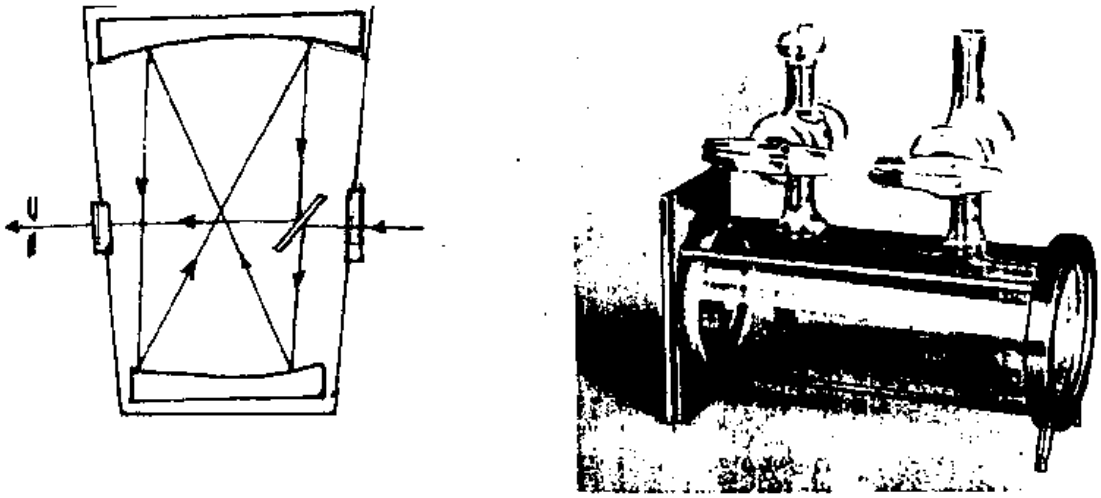



***Hình 2.15** Sơ đồ cuvet đo mẫu lỏng*
*1- Giá đỡ; 2-Vòng đệm; 3-Cửa sổ; 4-Lỗ bơm mẫu; 5-ốc vặn.*



https://tieulun.hopto.org

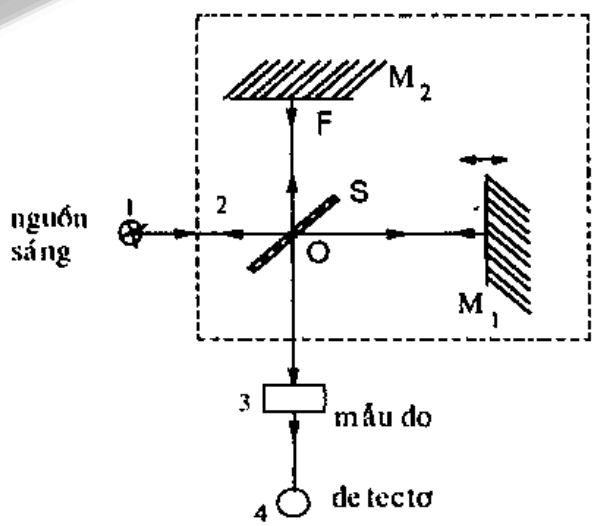


***Hình 2.16*** *Sơ đồ cuvet đo mẫu khí.*

***Phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)***

Phổ kế hồng ngoại hiện đại là loại phổ kế biến đổi Fourier. Loại phổ kế mới này khác loại phổ kế tán sắc cũ là thay bộ đơn sắc (lăng kính hoặc cách tử) bằng một giao thoa kế Michelson như sơ đồ chỉ ra ở hình 2.17.

Cấu tạo của giao thoa kế Michelson gồm gương phẳng di động $M_1$, một gương $M_2$ cố định và một tấm kính phân tách ánh sáng S. Ánh sáng từ nguồn chiếu vào tấm kính S tách làm hai phần bằng nhau, một phần chiếu vào gương $M_1$ và một phần khác chiếu vào gương $M_2$, sau đó phản xạ trở lại qua kính S, một nửa trở về nguồn, còn một nửa chiếu qua mẫu đi đến đêtectơ. Do gương $M_1$ di động làm cho đoạn đường của tia sáng đi đến gương $M_1$ rồi quay trở lại có độ dài lớn hơn đoạn đường tia sáng đi đến gương $M_2$ rồi quay trở lại và được gọi là sự trễ. Do sự trễ này đã làm cho ánh sáng sau khi đi qua giao thoa kế biến đổi từ tần số cao xuống tần số thấp. Sau đó ánh sáng qua mẫu bị hấp thụ một phần rồi đi đến đêtectơ, nhờ kĩ thuật biến đổi Fourier nhận được một phổ hồng ngoại như bình thường ghi trên phổ kế hồng ngoại tán sắc nhưng có độ phân giải và tỉ số tín hiệu/nhiễu (S/N) cao hơn, nghĩa là phổ nhận được có chất lượng tốt hơn, đặc biệt thời gian ghi phổ nhanh, chỉ có 30 giây.




***Hình 2.17*** *Sơ đồ phổ kế hồng ngoại FT-IR: 1-nguồn sáng; 2-giao thoa kế Michelson; 3-mẫu đo; 4-đêtectơ.*

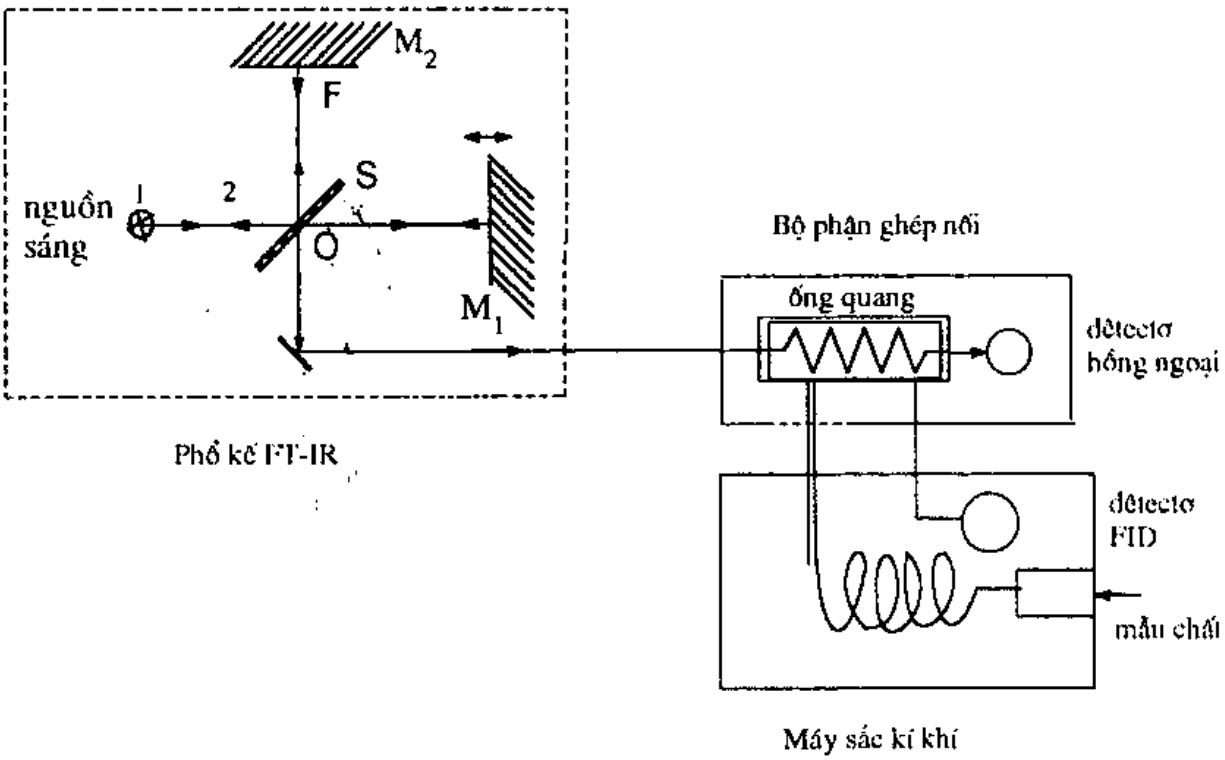


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Phổ kế FT-IR dùng đêtectơ hỏa nhiệt đáp ứng nhanh được ghép với máy sắc kí khí (GC/FT-IR) làm chức năng một đêtectơ cho máy sắc kí khí. Để nối hai máy cần một bộ phận ghép nối như sơ đồ được chỉ ra ở hình 2.18. Các hợp phần của mẫu cần phân tích lần lượt đi ra khỏi cột sắc kí được dẫn vào bộ phận ghép nối (gọi là ống quang) để ghi phổ hồng ngoại.

Mẫu ghi quang phổ hồng ngoại có thể ở dạng rắn (ép với bột KBr hay nujol), dạng lỏng hay dung dịch và ở dạng khí. Lượng mẫu cần khoảng 1-2 mg. Khi ghi trong dung dịch thường dùng dung môi được tinh chế sạch (PA) hoặc sử dụng loại dung môi đặc biệt dành riêng cho ghi phổ.

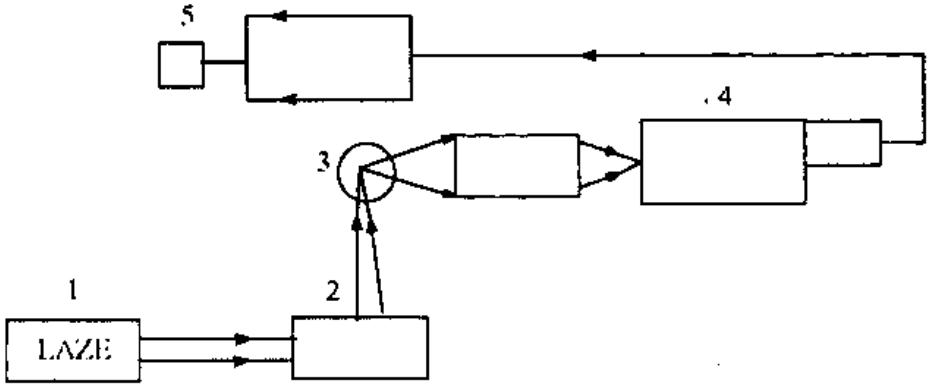



***Hình 2.18** Sơ đồ máy sắc kí khí hồng ngoại (GC/FT-IR).*

### *2.2.2. Phổ kế Raman laze*

Phổ kế Raman hiện nay thường dùng nguồn sáng là tia laze vùng nhìn thấy (khí Ar 458-528 nm, khí Kr 476-799 nm, khí He-Ne 632,8 nm) gồm các bộ phận chính *(xem hình 2.19).*

Mẫu đo có thể ở dạng rắn (ép với bột $KNO_3$), dạng dung dịch (dung môi $CHCl_3$, $CDCl_3$, $CCl_4$, $CS_2$, $CH_2Cl_2$, $CH_3OH$, $H_2O$, $C_6H_6$, $C_6D_6$) hoặc dạng khí.

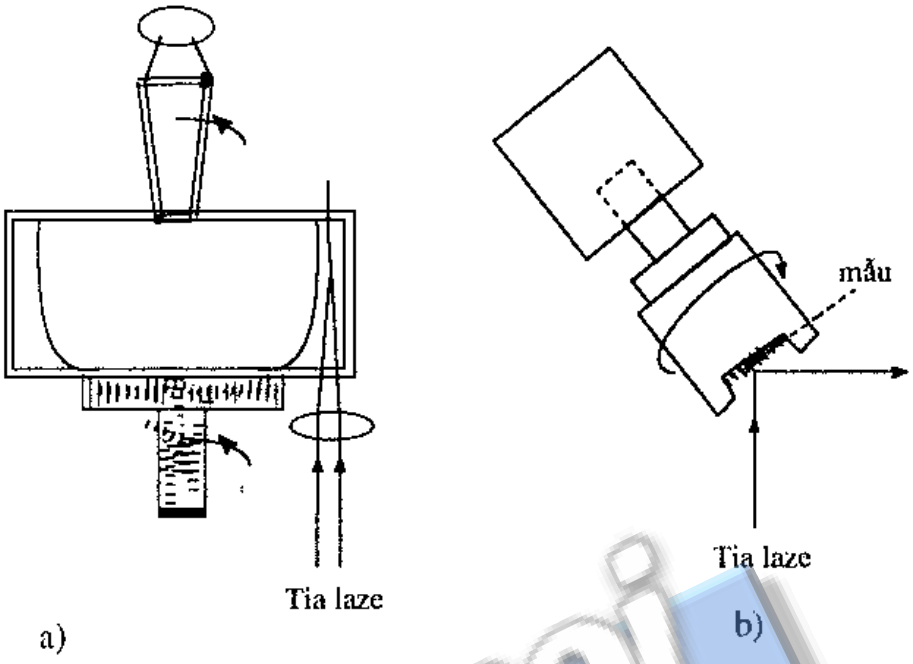



***Hình 2.19** Sơ đồ khối của phổ kế Raman laze. 1-nguồn laze khí CW (sóng liên tục); 2-hệ thống chiếu sáng mẫu; 3-mẫu đo; 4-monocromato; 5-bộ phận nhận tín hiệu (tế bào quang, khuếch đại, tự ghi).*



https://tieulun.hopto.org

Cuvet đo mẫu lỏng là một ống thủy tinh có đường kính 6 cm, có thể quay liên tục trong khi đo *(hình 2.20a)*. Mẫu rắn được ép thành màng mỏng với bột $KNO_3$ rồi đặt vào cuvet mẫu rắn *(hình 2.20b)*.




***Hình 2.20** Sơ đồ a)Cuvet đo mẫu lỏng phổ Raman; b) Cuvet đo mẫu rắn phổ Raman.*

### *2.2.3. Phổ kế quay*

Phổ kế quay được chế tạo theo 2 kĩ thuật khác nhau. Phần sóng ngắn được đo trên máy phổ kế quang học theo nguyên lí cấu tạo thông thường, còn phần sóng dài tương ứng với phần vi sóng (MW) được đo trên thiết bị cao tần. Trong vùng quang học chỉ có các phân tử nhỏ gồm hai nguyên tử như HF, HCl, hấp thụ còn các phân tử lớn hơn hấp thụ trong vùng vi sóng do momen quán tính của chúng lớn hơn.

Trên hình 2.21 chỉ ra sơ đồ khối của phổ kế quay vùng vi sóng, nó gồm các bộ phận chính:

(1) Klisron phát nguồn vi sóng có công suất cỡ milioat và chiều dài sóng tương ứng centimet (cm) đến milimet (mm).

(2) Bộ nguồn.

(3) Ống dẫn vi sóng và cuvet mẫu.

(4) Đêtectơ và khuếch đại.

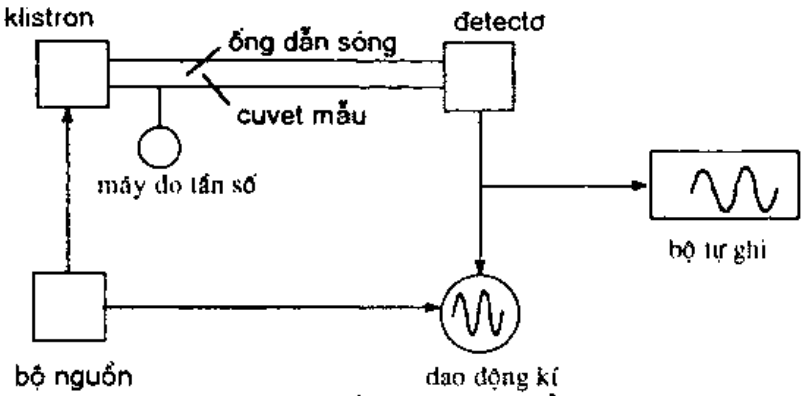
(5) Dao động kí.

(6) Bộ tự ghi.

Kết nối
Blog chia sẻ kiến thức học tập và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



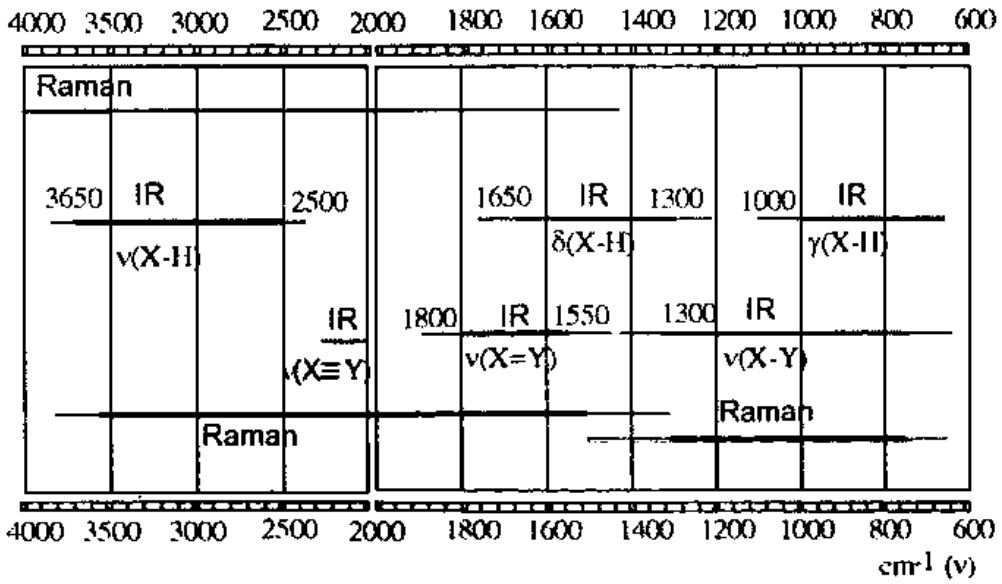

***Hình 2.21*** *Sơ đồ khối của phổ kế quay vùng vi sóng.*

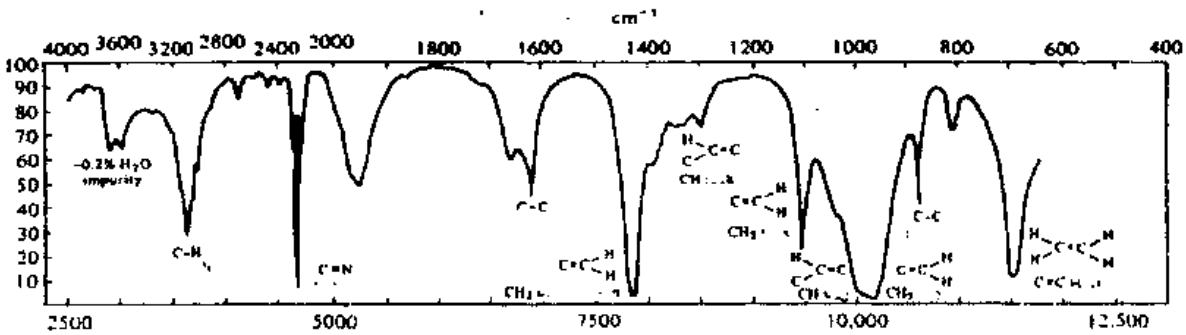
## 2.3. Sự liên quan giữa tần số hấp thụ và cấu tạo phân tử

### *2.3.1. Các ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng*

Tần số dao động của các nguyên tử phụ thuộc vào hằng số lực của liên kết và khối lượng của chúng, do đó các nhóm chức khác nhau có tần số hấp thụ khác nhau nằm trong vùng từ 5000-200 $cm^{-1}$ *(bảng 2.4 và hình 2.22).*

***Bảng 2.4*** *Vùng hấp thụ đặc trưng của các nhóm chức trong phổ hồng ngoại và phổ Raman.*




***Hình 2.22*** *Phổ hồng ngoại của acrylonitrin $CH_2$=CH-C≡N.*



https://tieulun.hopto.org

***Ảnh hưởng của dung môi, nồng độ, nhiệt độ và trạng thái tập hợp đến vị trí của cực đại hấp thụ:***

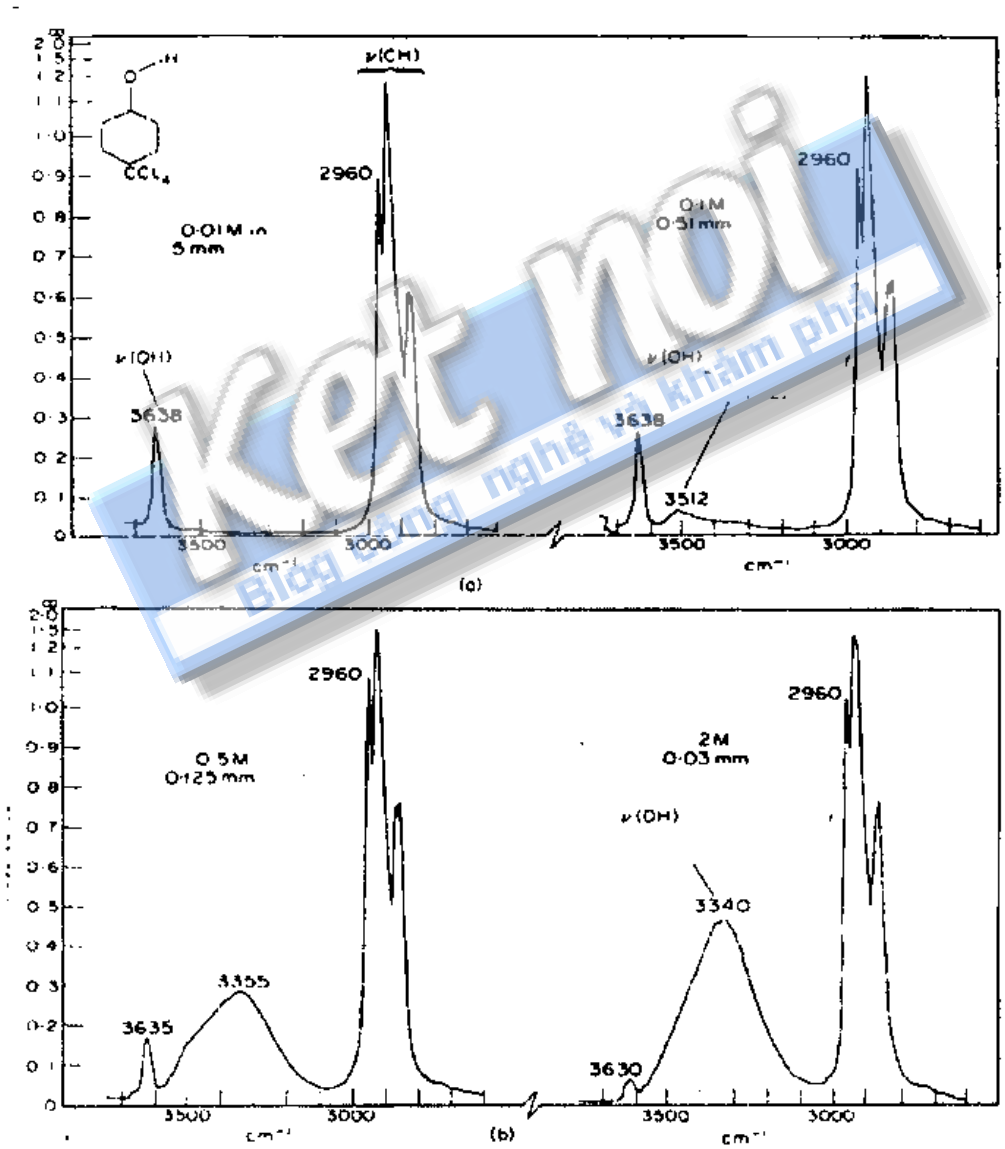
a-Dung môi: có ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của các cực đại hấp thụ tùy theo độ phân cực của chúng, ví dụ như sự thay đổi giá trị $\nu_{C=O}$ của axeton *(bảng 2.5)*.

***Bảng 2.5** Ảnh hưởng của dung môi đến $\nu_{C=O}$ của axeton.*

| Dung môi | Độ phân cực | $\nu_{C=O}$, $cm^{-1}$ | $1.10^{-3}$, $l.mol^{-1}.cm^{-2}$ |
|---|---|---|---|
| (khí) | - | 1737 | 12 |
| n-hexan | 1,9 | 1723 | 15,3 |
| benzen | 2,2 | 1716 | 16,5 |
| clorofom | 4,8 | 1712 | 19,5 |

b-Nồng độ dung dịch: cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của đỉnh hấp thụ, đặc biệt đối với các chất có khả năng tạo cầu liên kết hidro như ancol, phenol, amin,...*(hình 2.23)*.

c-Ảnh hưởng của nhóm thế: Các nhóm thế trong phân tử cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí đỉnh hấp thụ tùy theo nhóm thế gây hiệu ứng cảm ứng hay liên hợp *(bảng 2.6)*.




***Hình 2.23** Đỉnh hấp thụ của nhóm OH và CH của xiclohexanol trong $CCl_4$ với các nồng độ khác nhau.*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 2.6*** *Ảnh hưởng của nhóm thế đến vị trí đỉnh hấp thụ $\nu_{C\equiv N}$ của benzonitrin.*

| Nhóm thế | $\nu_{C\equiv N}$, $cm^{-1}$ |
|---|---|
| $-NO_2$ | 2237 |
| -H | 2232 |
| $-CH_3$ | 2231 |
| -OH | 2230 |
| $-N(CH_3)_2$ | |

d-Phức chất: Khi tạo phức, tần số hấp thụ đặc trưng của nhóm chức thay đổi theo kim loại trung tâm và số phối trí *(bảng 2.7)*.

***Bảng 2.7*** *Tần số đặc trưng của một số phức chất.*

| Phức | $\nu_{NH_3}$, $cm^{-1}$ | $\delta_{NH_3}$, $cm^{-1}$ | $\nu_{M-N}$, $cm^{-1}$ | $\nu_{C-O}$, $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | 3414,3336 | 1628 | | |
| $Ni(NH_3)_6(ClO_4)_2$ | 3397,3312 | 1318 | | |
| $Co(NH_3)_6(ClO_4)_2$ | 3320,3240 | 1630 | | |
| $Co(NH_3)_6Cl_3$ | 3070 | 1603 | 499,476,449 | |
| CO | | | | 2143 |
| $Cr(CO)_6$ | | | | 1988 |
| $Mo(CO)_6$ | | | | 1990 |
| $W(CO)_6$ | | | | 1982 |

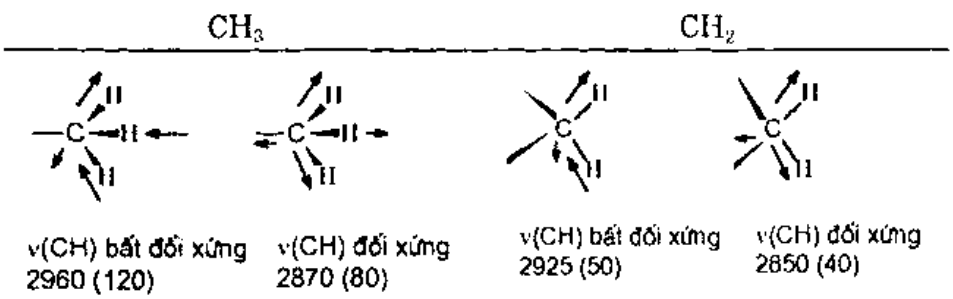
### *2.3.2. Tần số đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ*

ANKAN

Các ankan chứa nhóm $CH_2$ và $CH_3$ trong phân tử có các dao động đặc trưng C-H hoá trị và biến dạng:

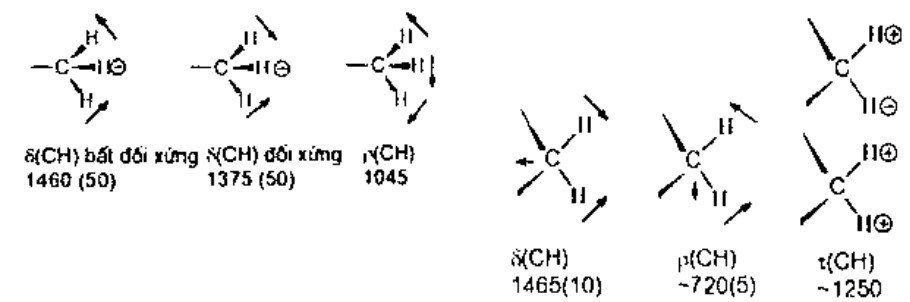
Dao động hoá trị

2850-2960 $cm^{-1}$



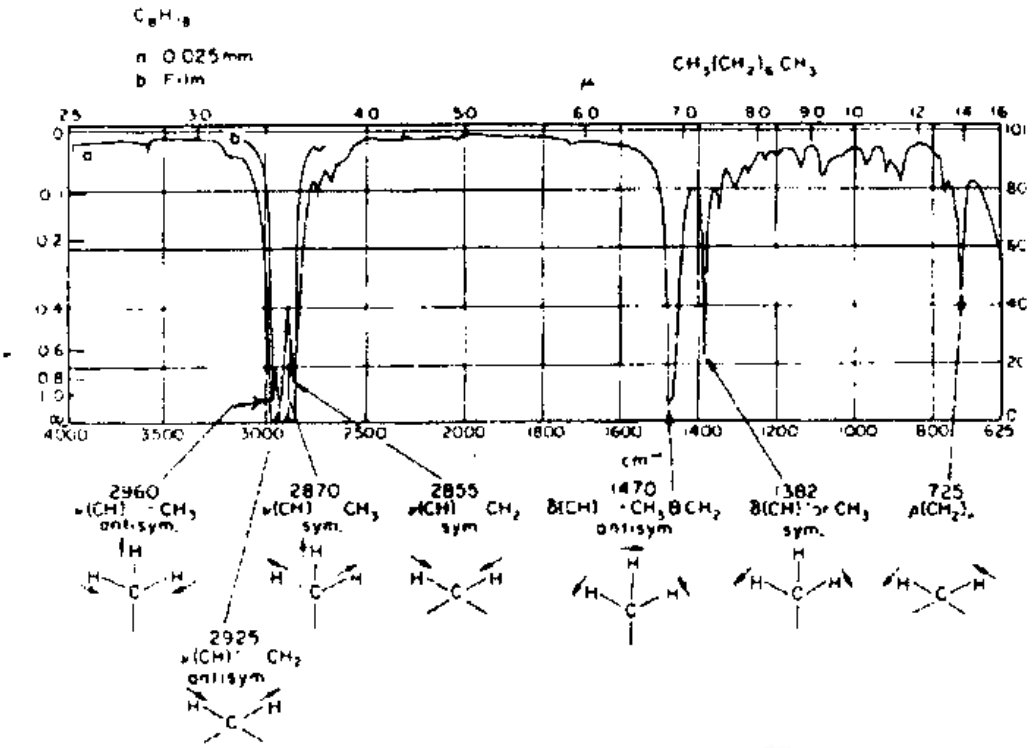

Dao động biến dạng

720,1000-1465 $cm^{-1}$






https://tieulun.hopto.org

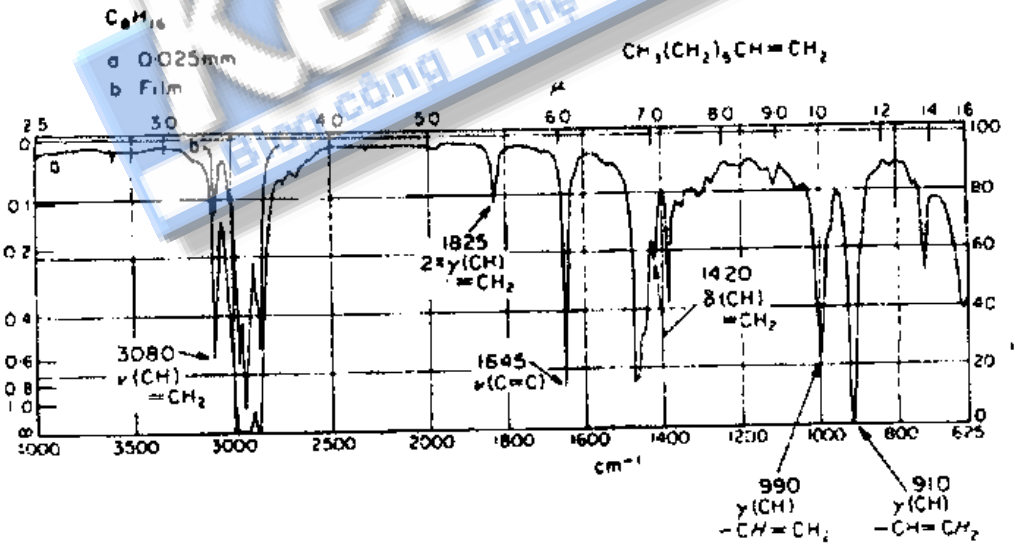



*Hình 2.24 Phổ hồng ngoại của n-octan $CH_3(CH_2)_6CH_3$ dạng lỏng.*

ANKEN

Dao động hoá trị $\nu_{C-H}$ 3000 $cm^{-1}$

$\nu_{C=C}$ 1600-1650 $cm^{-1}$




*Hình 2.25 Phổ hồng ngoại của n-octen-1 $CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$ dạng lỏng.*

ANKIN

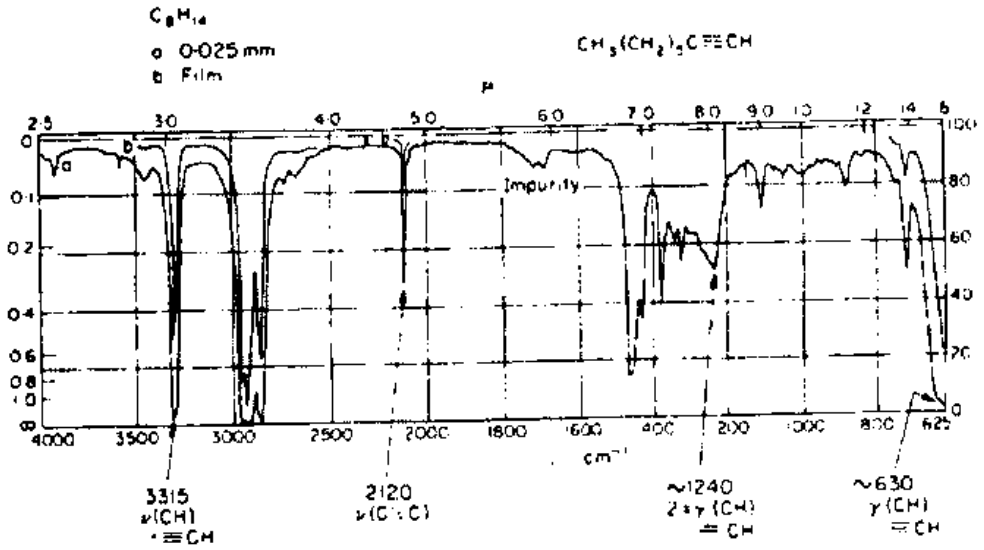
Dao động hoá trị $\nu_{C-H}$ 3300 $cm^{-1}$

$\nu_{C\equiv C}$ 2150 $cm^{-1}$



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



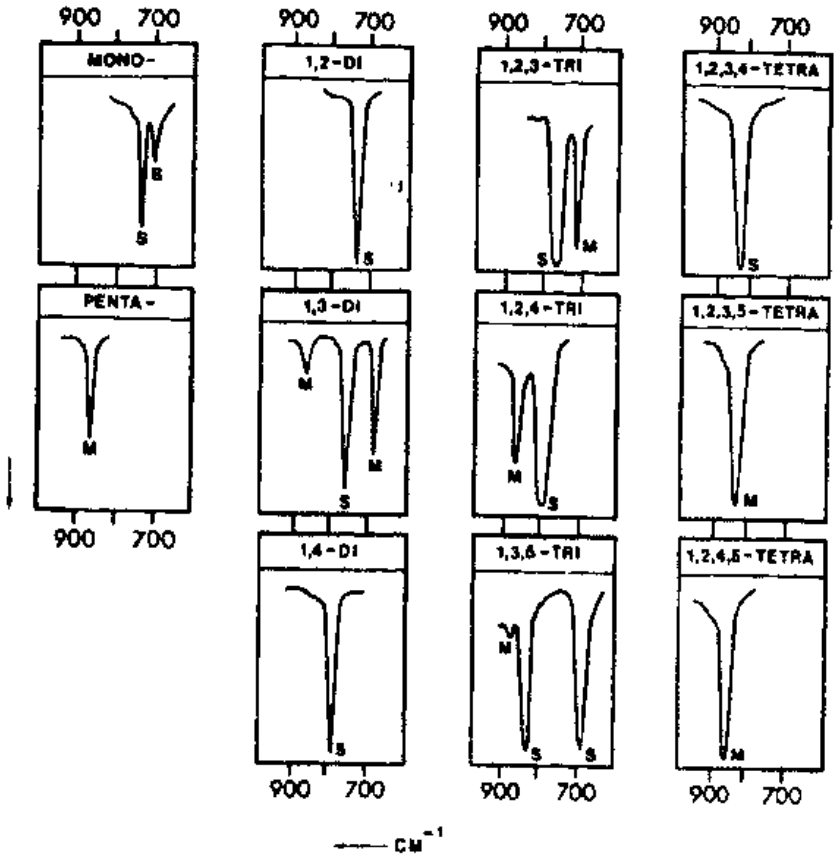

***Hình 2.26*** *Phổ hồng ngoại của n-octin-1 $CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$ dạng lỏng.*

ANLENIC

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị | $\nu_{C=C=C}$ | 1960-1940 $cm^{-1}$ |

HIDROCACBON THƠM

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị | $\nu_{C-H}$ | 3050 $cm^{-1}$ |
| | $\nu_{C=C}$ | 1600, 1500, 1470 $cm^{-1}$ |
| Dao động biến dạng | $\delta_{C-H}$ | 700-900 $cm^{-1}$ |

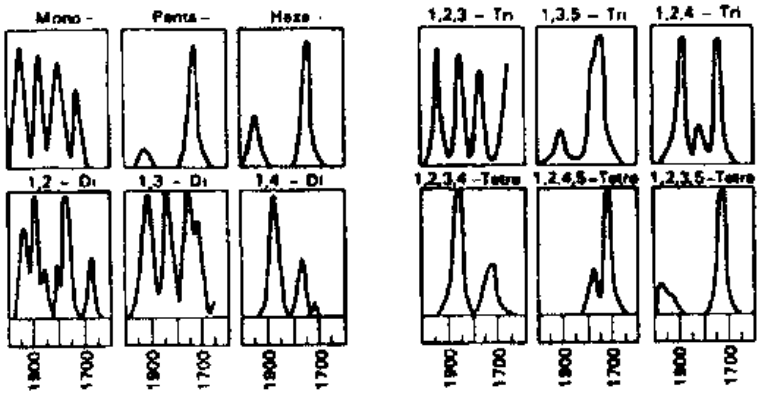



***Hình 2.27*** *Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng C-H của vòng benzen thế.*

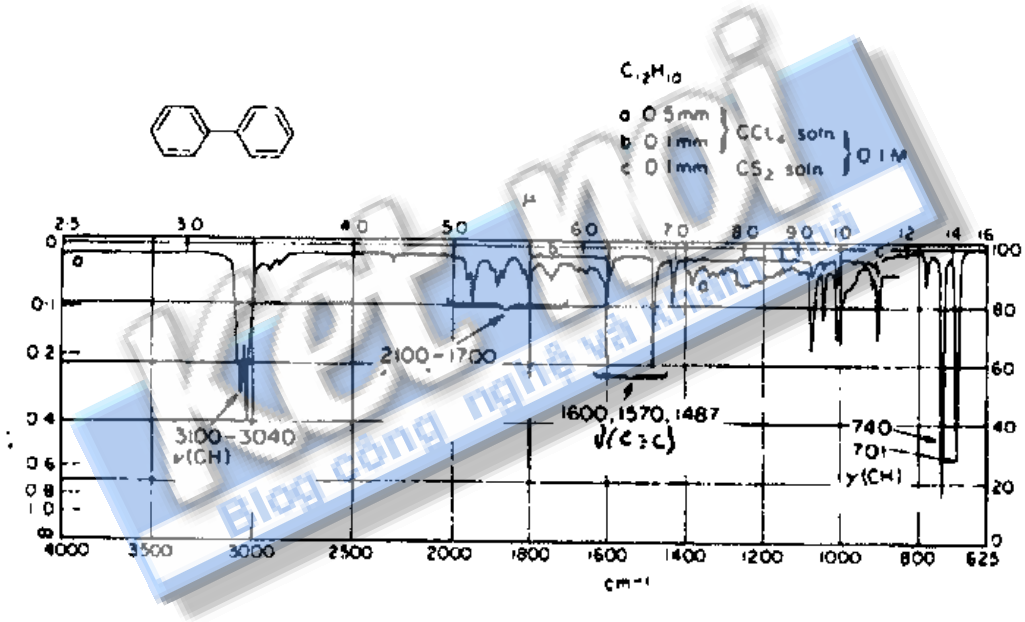


https://tieulun.hopto.org

Dao động tổ hợp (cường độ rất yếu) 1900-1750 cm $^{-1}$




*Hình 2.28 Dao động tổ hợp của vòng benzen thế.*




*Hình 2.29 Phổ hồng ngoại của biphenyl trong $CCl_4$.*

ANCOL/PHENOL

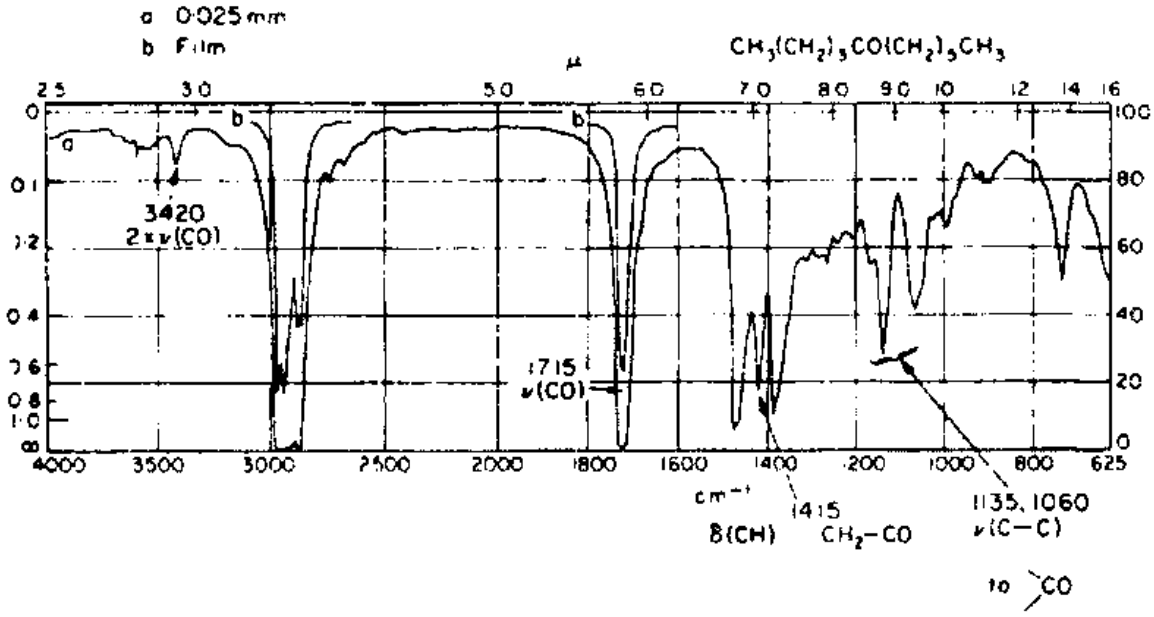
| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{OH\ tự\ do}$ (trong dung dịch loãng) | 3600 cm$^{-1}$ |
| | $\nu_{OH\ liên\ hợp}$(trong dung dịch đặc) | 2500-3200 cm$^{-1}$ |
| | $\nu_{C-O}$ | 1150, 1100 cm$^{-1}$ |

ANDEHIT/XETON

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ | 1750-1650 cm$^{-1}$ |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 2.30*** *Phổ hồng ngoại của n-butyl-n-hexylxeton $CH_3(CH_2)_3CO(CH_2)_5CH_3$ dạng lỏng.*

ANHIDRIT

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ | 1800-1870 $cm^{-1}$ |
| | | 1750-1790 $cm^{-1}$ |

AXIT CACBOXYLIC

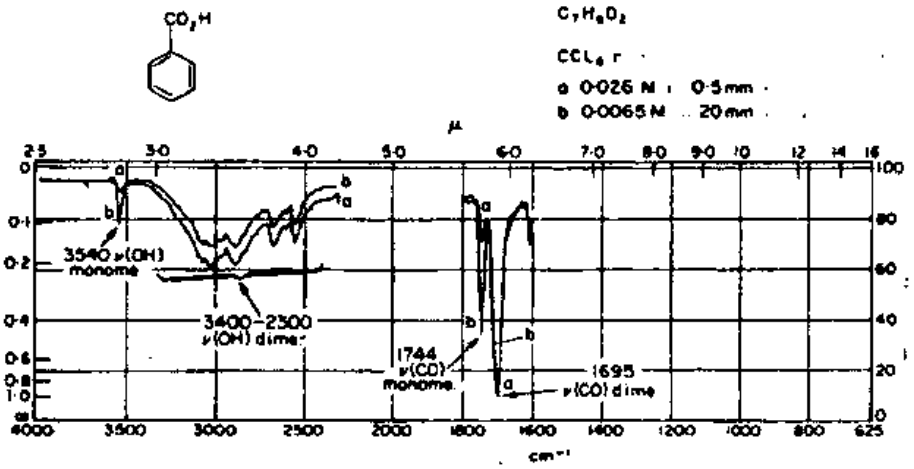
| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ (dime) | 1720-1680 $cm^{-1}$ |
| | $\nu_{C=O}$ (monome) | 1800 - 1740 $cm^{-1}$ |

MUỐI AXIT CACBOXYLIC

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ | 1650-1600 $cm^{-1}$ |

CLORUA AXIT

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ (thẳng) | 1810 - 1795$cm^{-1}$ |
| Dao động hoá trị: | $\nu_{C=O}$ (thơm) | 1785 - 1765$cm^{-1}$ |



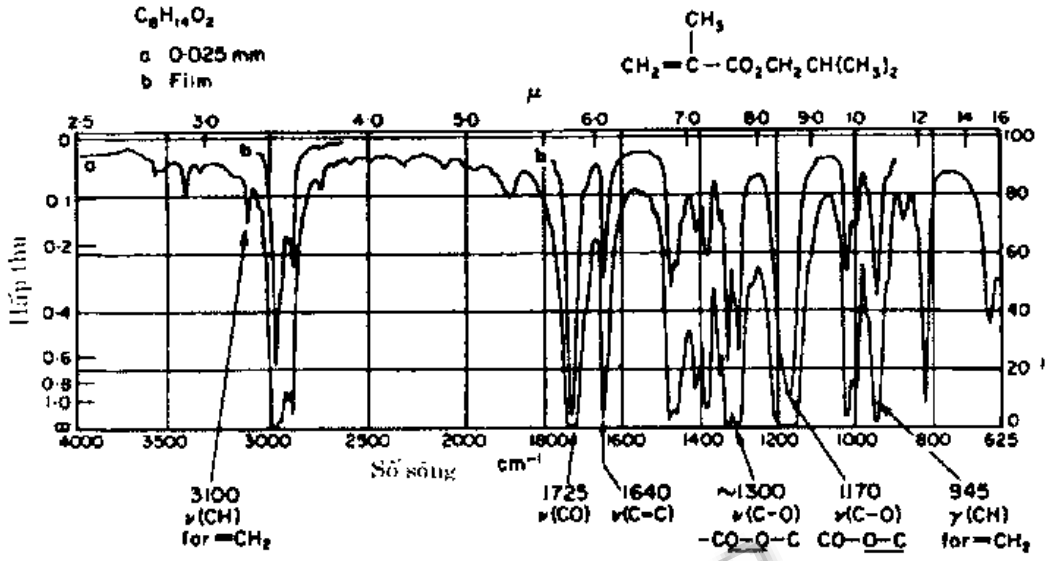

***Hình 2.31*** *Phổ hồng ngoại của axit benzoic $C_6H_5COOH$.*



https://tieulun.hopto.org

ESTE

Dao động hoá trị: $\nu_{C=O}$ 1720 - 1750cm$^{-1}$




***Hình 2.32** Phổ hồng ngoại của isobutyl metacrylat.*

AMIN

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bậc 1 | $\nu_{NH2}$ | 2 đỉnh | 3600 và 3500 cm$^{-1}$ |
| | $\delta_{NH2}$ | | 1650 cm$^{-1}$ |
| | $\nu_{C-N}$ | vòng thơm | 1150-1200 cm$^{-1}$ |
| | | | 1030-1120 cm$^{-1}$ |
| Bậc 2 | $\nu_{NH}$ | 1 đỉnh | 3500 cm$^{-1}$ |
| | $\delta_{NH}$ | | 1650 cm$^{-1}$ |
| | $\nu_{C-N}$ | | 1150-1200 cm$^{-1}$ |
| | | | 1080-1150 cm$^{-1}$ |
| Bậc 3 | $\nu_{C-N}$ | | 1130-1230 cm$^{-1}$ |
| | | | 1030-1130 cm$^{-1}$ |

AMIT

| | | |
|---|---|---|
| $\nu_{C=O}$ | amit I | 1600 -1690 cm$^{-1}$ |
| $\delta_{N-H}$ | amit II | 1500-1600 cm$^{-1}$ |
| $\nu_{N-H}$ | | 3500 và 3600 cm$^{-1}$ (-$NH_2$) |
| | | 3500 cm$^{-1}$ (-NH-) |

AZOMETIN

Dao động hoá trị $\nu_{C=N}$ 1620-1650 cm$^{-1}$

ket noi
Blog công nghệ và ẩm thực



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

NITRO

Dao động hoá trị $\nu_{NO2\,(as)}$ 1530 $cm^{-1}$

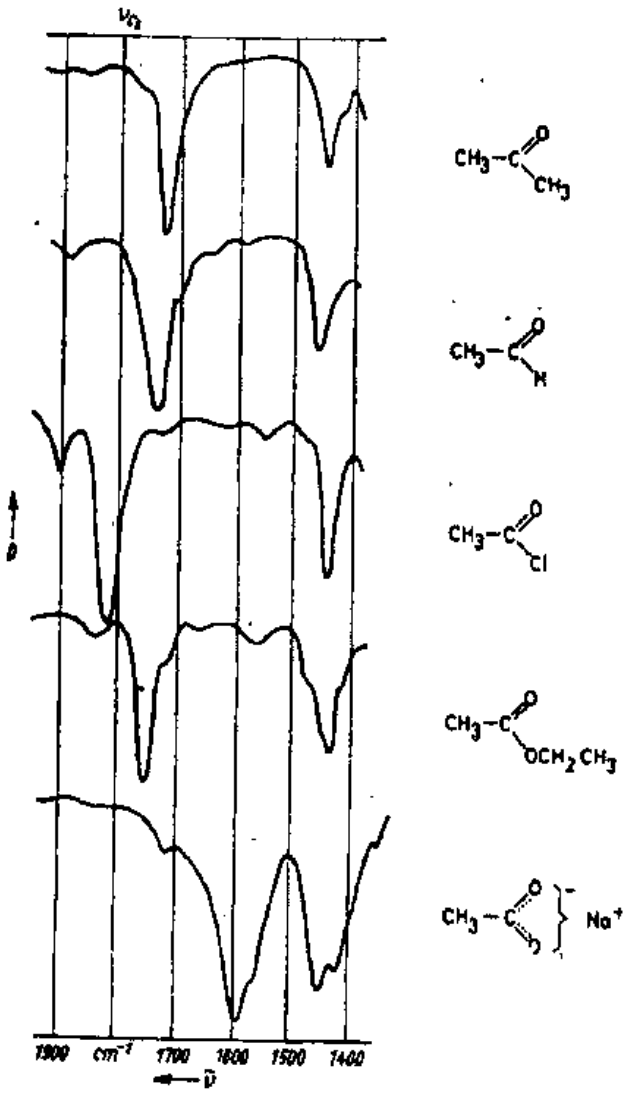
$\nu_{NO2\,(s)}$ 1330 $cm^{-1}$

NITRIN

Dạo động hoá trị $\nu_{C-N}$

liên hợp 2240-2265 $cm^{-1}$

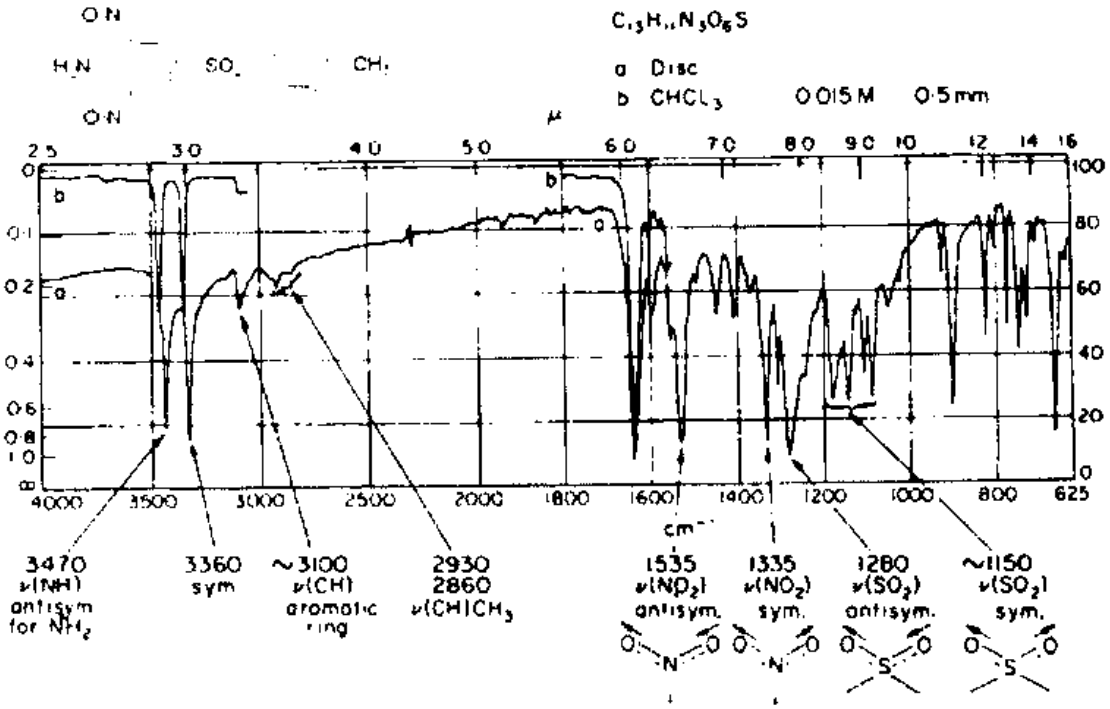
không liên hợp 2220-2240 $cm^{-1}$.




***Hình 2.33*** *Hấp thụ của nhóm C=O ở một số dẫn xuất axit cacboxylic, andehit và xeton.*



https://tieulun.hopto.org




***Hình 2.34** Phổ hồng ngoại của amin thơm phức tạp.*

Ket noi
Blog công nghệ và đam mê

XIAMIT, ISOXIAMIT

Dao động hoá trị $\nu_{N\equiv C}$

| | |
|---|---|
| xiamit | 2000-2180 $cm^{-1}$ |
| isoxiamit | 2080-2180 $cm^{-1}$ |

HALOGEN

Dao động hoá trị

| | |
|---|---|
| $\nu_{C-F}$ | 1000-1400 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{C-Cl}$ | 600-800 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{C-Br}$ | 500-750 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{C-I}$ | < 500 $cm^{-1}$ |

HỢP CHẤT LƯU HUỲNH

Dao động hoá trị

| | |
|---|---|
| $\nu_{S-H}$ | 2550-2600 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{C-S}$ | 1050-1200 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{SO_2}$ | 1310-1350 $cm^{-1}$ |
| | 1120-1160 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{SO_2N-}$ | 1330-1370 $cm^{-1}$ |
| | 1160-1180 $cm^{-1}$ |
| $\nu_{C-S}$ | 800-600$cm^{-1}$ |
| $\nu_{S-O}$ | 700-900 $cm^{-1}$ |



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

HỢP CHẤT PHOTPHO

| | | |
|---|---|---|
| Dao động hoá trị | $\nu_{P-H}$ | 2350-2440 $cm^{-1}$ |
| | $\nu_{P-O-R}$ | 1030-1050 $cm^{-1}$ |
| | $\nu_{P=O}$ | 1250-1300 $cm^{-1}$ |
| | $\nu_{POOH}$ | 2550-2750 $cm^{-1}$ |
| | | 1180-1240 $cm^{-1}$ |

### *2.3.3. Tần số đặc trưng của một số hợp chất vô cơ và phức kim loại*

CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

| Hợp chất | Trạng thái | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | khí | 2886,01 | | | |
| HBr | khí | 2558,76 | | | |
| HI | khí | 2229,60 | | | |
| HF | khí | 3961,64 | | | |
| $CO_2$ | khí | 1337 | 667 | 2349 | |
| HCN | khí | 3311 | 712 | 2097 | |
| $H_2O$ | khí | 3657 | 1595 | 3756 | |
| $D_2O$ | khí | 2671 | 1178 | 2778 | |
| $NO_2$ | khí | 1318 | 750 | 1618 | |
| $SO_2$ | khí | 1151 | 518 | 1362 | |
| $NH_3$ | khí | 3336 | 932 | 3414 | 1628 |
| $CaCO_3$ | rắn | | 879 | 1429 | 706 |
| $KNO_3$ | rắn | 1049 | 828 | 1768 | 716 |
| $Pb(NO_3)_2$ | rắn | 1018 | 807 | 1400 | 723 |
| $BF_3$ | | 888 | 891 | 1145 | 480 |
| $BCl_3$ | | 471 | 460 | 956 | 243 |
| $SO_3$ | khí | 1068 | 496 | 1391 | 529 |
| $H_2O_2$ | khí | 890 | 3610 | 1260 | 465 |
| $H_2S_2$ | khí | | 2557 | 895 | |
| $HN_3$ | khí | 3336 | 2140 | 1274,1150 | 522,672 |
| $SiH_4$ | | 2180 | 970 | 2183 | 910 |
| $SnH_4$ | | | 758 | 1901 | 677 |
| $SnCl_4$ | | 368 | 106 | 403 | 131 |
| $PbCl_4$ | | 327 | 90 | 348 | 90 |



https://tieulun.hopto.org

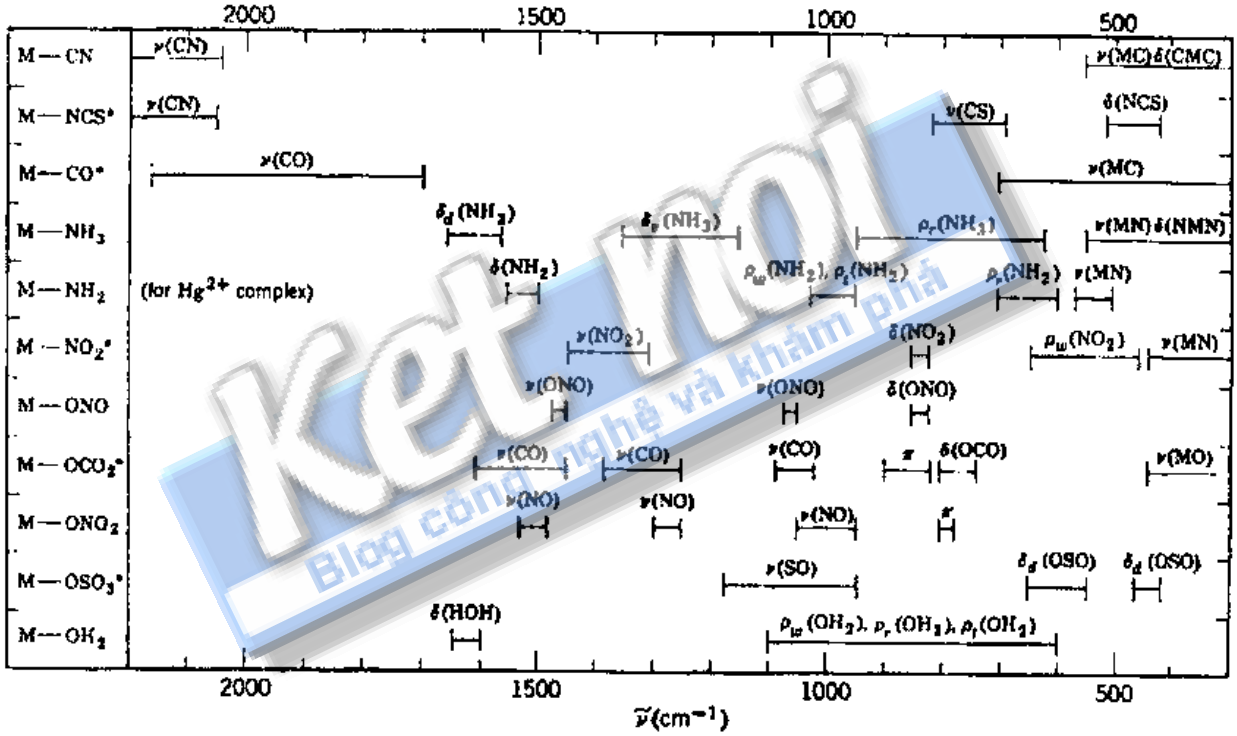
CÁC ION VÔ CƠ

Dao động hoá trị:

| | |
|---|---|
| $\nu(NH_4^+)$ | 3030-3300 $cm^{-1}$ |
| $\nu(CN,CNO,CNS)$ | 2000-2200 $cm^{-1}$ |
| $\nu(CO_3^{2-})$ | 1410-1450 $cm^{-1}$ |
| $\nu(SO_4^{2-})$ | 1080-1130 $cm^{-1}$ |
| $\nu(NO_3^-)$ | 1350-1380 $cm^{-1}$ |
| $\nu(NO_2^-)$ | 1230-1250 $cm^{-1}$ |
| $\nu(PO_4^{3-})$ | 1000-1100 $cm^{-1}$ |

PHỨC KIM LOẠI

Phức kim loại có tần số đặc trưng các dao động của phần phối trí và liên kết giữa kim loại với phối trí.




*Hình 2.35 Đặc trưng hấp thụ của một số phức kim loại (M là kimloại).*

### *2.3.4. Tần số đặc trưng của nhóm chức trong phổ Raman*

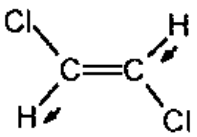
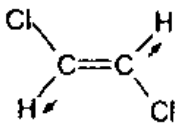
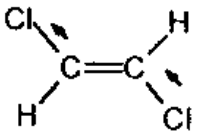
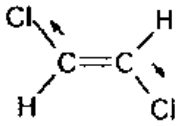
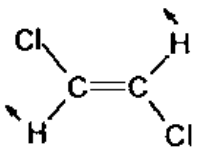
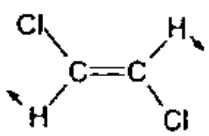
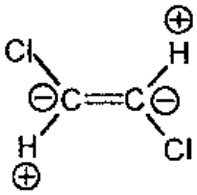
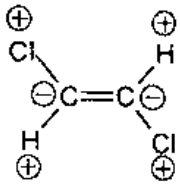
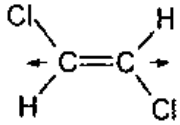
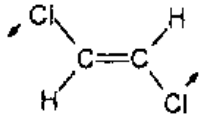
Vùng hấp thụ đặc trưng của nhóm chức trong phổ Raman và phổ hồng ngoại như nhau, nhưng có các dao động xuất hiện trong vùng phổ hồng ngoại lại không xuất hiện trong phổ Raman và ngược lại là do điều kiện kích thích dao động riêng của chúng gây ra. Ví dụ phổ hồng ngoại và phổ Raman của *trans*-dicloetylen dưới đây *(hình 2.36)* và bảng đặc trưng các dao động tương ứng của chúng *(bảng 2.8)* có thể chứng minh nhận xét trên.

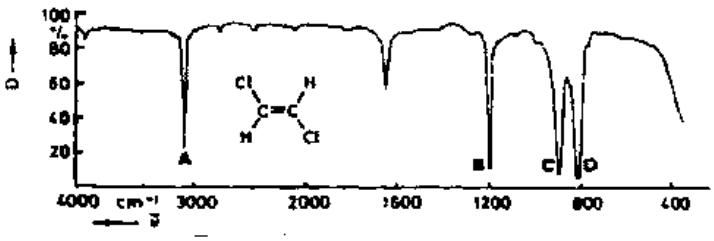


https://tieulun.hopto.org

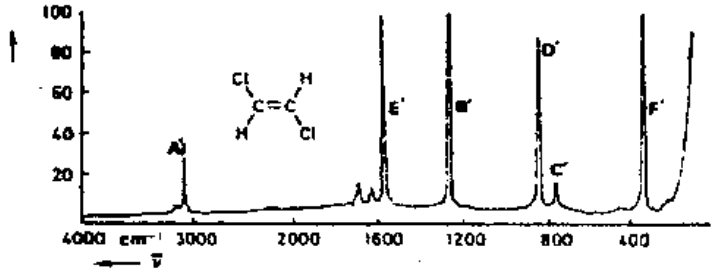
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 2.8*** *Các dao động và tần số đặc trưng của trans-dicloetylen.*

| | *Loại dao động* | *Phổ hồng ngoại* | *Loại dao động* | *Phổ Raman* |
|---|---|---|---|---|
| $\nu_{C\,H}$ |  | 3090(A) |  | 3070(A') |
| $\nu_{C\,Cl}$ |  | 817(D) |  | 844(D') |
| $\delta_{C\,H}$ |  | 1200(B) |  | 1270(B') |
| $\gamma_{C\,H}$ |  | 895(C) |  | 760(C') |
| $\nu_{C\,C}$ | | Không xuất hiện |  | 1576(E') |
| $\delta_{C\,Cl}$ | | Không xuất hiện |  | 350(F') |




(a)




(b)

***Hình 2.36*** *(a) Phổ hồng ngoại của trans-đicloetylen; (b) Phổ Raman của trans-đicloetylen.*



https://tieulun.hopto.org

## 2.4. Ứng dụng phổ hồng ngoại trong phân tích định lượng

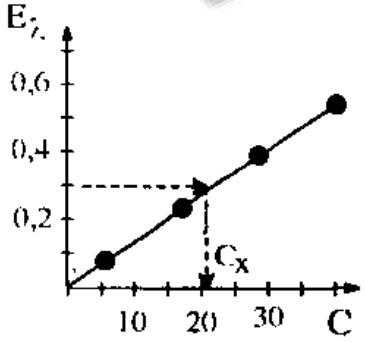
Phương pháp phổ hồng ngoại có thể được ứng dụng trong phân tích định lượng một chất trong dung dịch hay trong hỗn hợp. Cơ sở của phương pháp dựa trên phương trình định luật Lambert-Beer biểu hiện mối quan hệ giữa sự hấp thụ ánh sáng và nồng độ chất:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.C.d = D_\lambda$$

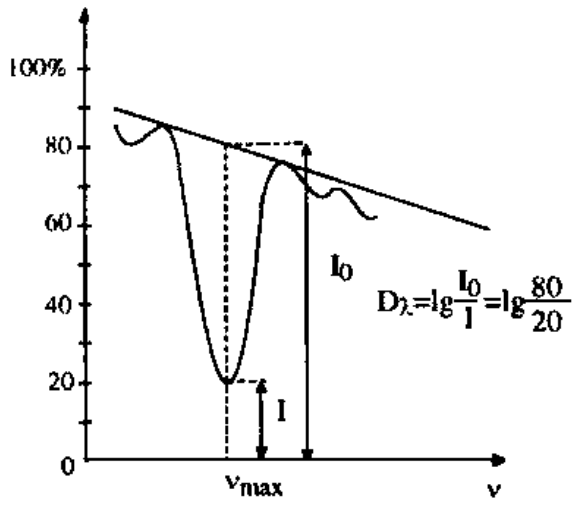
Theo phương trình trên, ở một bước sóng xác định, sự hấp thụ ánh sáng tỉ lệ với nồng độ C và chiều dày cuvet d và bản chất của chất mẫu. Như vậy khi phân tích một chất, đo ở một bước sóng xác định với một cuvet có chiều dày d đã biết thì mật độ quang $D_\lambda$ chỉ còn tỉ lệ với nồng độ C của mẫu chất. Vì phương trình trên chỉ chính xác với dung dịch có nồng độ loãng nên phương pháp phân tích định lượng bằng phổ hồng ngoại chỉ áp dụng đo trong dung dịch, còn theo phương pháp ép mẫu rắn (ép KBr) thì chỉ phân tích bán định lượng.

Phương pháp phân tích định lượng nhờ phổ hồng ngoại cũng thực hiện theo cách lập đường chuẩn. Pha một loạt mẫu với nồng độ khác nhau của chất cần xác định ở dạng tinh khiết rồi đo giá trị $D_\lambda$ của chúng, sau đó vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $D_\lambda$ vào nồng độ C như hình 2.37. Vấn đề khó khăn và mắc sai số trong phương pháp này là tính tỉ số $I_0/I$. Về nguyên tắc, giá trị $I_0$ và I có thể xác định trên phổ theo cách tìm đường nền rồi đo giá trị $I_0$ và I như trên hình 2.38. Khó khăn ở đây là xác định vị trí đường nền sao cho sai số phương pháp là nhỏ nhất, bởi vì trên đường cong phổ có sự che phủ nhau của các đỉnh cho nên có thể có một số vị trí khác nhau khi vẽ đường nền. Vì thế ngoài phương pháp đường nền, người ta còn tiến hành theo một số phương pháp khác để đạt độ chính xác cao hơn.

Sau khi thiết lập được đồ thị đường chuẩn, cần chú ý là đường chuẩn này chỉ sử dụng được trong phạm vi giới hạn nồng độ ứng với đoạn thẳng của đường biểu diễn, bởi vì trong giới hạn này mới có sự tuyến tính giữa mật độ quang và nồng độ dung dịch. Sau đó có thể xác định nồng độ của dung dịch mẫu cần tìm bằng cách đo giá trị $D_x$ rồi chiếu lên đồ thị để tìm giá trị $C_x$ như trên hình 2.38, tuy nhiên cần chú ý là nồng độ $C_x$ phải pha làm sao nằm trong giới hạn tuyến tính của đường chuẩn.




*Hình 2.37 Đồ thị đường chuẩn $E_\lambda$-C%.*




*Hình 2.38 Đồ thị tính $D_\lambda$ theo phương pháp đường nền.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Phương pháp phổ hồng ngoại cũng có thể áp dụng để phân tích định lượng hỗn hợp chất nhưng thực hiện phức tạp hơn nhiều.

## 2.5. Ứng dụng của phổ quay

### *2.5.1. Ứng dụng trong phân tích*

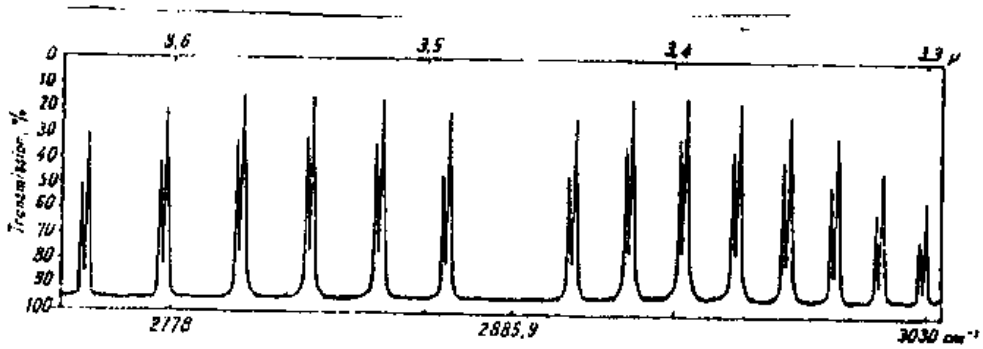
Các đỉnh hấp thụ xuất hiện trong phổ quay do phân tử quay quanh các trục quán tính khác nhau. Mỗi vạch phổ quay đều đặc trưng cho chất nghiên cứu, tuy nhiên nó không cho các đặc trưng của nhóm chức hoặc bộ khung phân tử như trong phổ hồng ngoại hoặc phổ tử ngoại.

Trong phân tích định tính để nhận biết các chất cần phải tiến hành ghi phổ quay của mẫu chất rồi so sánh phổ này với phổ trong atlat (phổ của các chất đã biết). Khi thấy có sự đồng nhất của phổ chất nghiên cứu với phổ của một chất nào đó trong atlat thì có thể xác định chất chưa biết chính là chất trong atlat đem so sánh. Do mẫu chất đo ở dạng khí dưới áp suất giảm (chỉ còn $10^{-2}$ tor) nên hỗn hợp chất không gây ảnh hưởng đến vạch phổ của từng chất; ví dụ phổ quay của $H^{35}Cl$ và $H^{37}Cl$ cho hai nhóm tín hiệu riêng biệt của hai chất trên cùng một phổ *(xem hình 2.39)*. Lượng mẫu chất cần rất nhỏ, chỉ $10^{-6}$ đến $10^{-4}$ mol.

Phân tích định lượng bằng phương pháp phổ quay chưa thực hiện được vì việc đo giá trị cường độ vạch phổ quay còn gặp khó khăn chưa giải quyết được.

### *2.5.2. Xác định khoảng cách nguyên tử*

Theo phương trình tính số sóng của vạch hấp thụ *(phương trình 2.5)* có thể tìm được hằng số quay B, do đó có thể tính được momen quán tính I và khoảng cách giữa hai nguyên tử trong phân tử với độ chính xác khoảng 0,0001A. Tuy nhiên phương pháp này chỉ áp dụng thuận lợi với phân tử gồm hai nguyên tử, còn các phân tử lớn hơn gặp nhiều khó khăn.




***Hình 2.39*** *Phổ quay của $H^{35}Cl$ và $H^{37}Cl$.*

Trong các phân tử thẳng có nhiều hơn hai nguyên tử và trong các phân tử không thẳng có nhiều hơn ba nguyên tử, các momen quán tính nhận được qua phổ không đủ để xác định các thông số cấu tạo. Ví dụ đối với phân tử ABCD không thẳng và không đồng phẳng cần có 6 thông số cấu tạo: 3 khoảng cách nguyên tử và 3 góc liên kết. Nhưng từ phổ chỉ nhận được 3 giá trị momen quán tính $I_x$, $I_y$ và $I_z$. Ba phương trình độc lập còn thiếu để xác định 6 ẩn số có



https://tieulun.hopto.org

thể nhận được qua sự thay thế nguyên tử trong phân tử bằng đồng vị của nó (ví dụ B→B') với điều kiện tính chất liên kết không thay đổi. Trong phân tử AB'CD cũng tìm được 3 giá trị momen quán tính $I'_x$, $I'_y$ và $I'_z$, từ 6 giá trị momen quán tính trên có thể tính được các thông số cấu tạo về khoảng cách nguyên tử và góc liên kết.

Số lượng các đồng vị có trong phân tử phụ thuộc vào số lượng nguyên tử và tính đối xứng của phân tử.

### *2.5.3. Xác định momen lưỡng cực*

Đặt chất nghiên cứu trong một điện trường mạnh; ở đây lưỡng cực quay được điều chỉnh theo các hướng xác định của từ trường ngoài. Sự lượng tử hoá theo hướng này dẫn đến sự phân tách các vạch phổ quay riêng rẽ thành nhiều hợp phần. Độ lớn của sự phân tách được đo như hiệu số của tần số khi có mặt và khi không có mặt của trường. Giá trị này phụ thuộc vào cường độ của trường E đặt vào và đại lượng momen vĩnh cửu μ của phân tử. Từ giá trị E đã biết có thể tính được momen lưỡng cực μ với sai số ±1%.

### *2.5.4. Ví dụ tính momen quán tính và chiều dài liên kết phân tử*

Phổ quay của khí CO cho các đỉnh hấp thụ $\nu_1$ = 115 GHz (J = 0→1), $\nu_2$ = 230 BHz (J = 1→2), $\nu_3$ = 345 GHz (J = 2→3) và $\nu_4$ 460 GHz (J = 3→4). Tính a) momen quán tính của phân tử CO, b) chiều dài liên kết CO.

Giải:

a) Theo phương trình (2.2) có:

$$E_q = h\nu = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Khi J = 1 có $\nu = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 1(1+1) = \frac{h}{4\pi^2 I} = 115\text{GHz}$

Tính ra: $I = \frac{h^2}{4\pi^2 \times 115} = 1{,}45 \times 10^{-39}\ \text{g.cm}^2$

Tương tự, tính được I khi J = 2, 3 và 4.

b) Theo phương trình (2.1), có $I = mr^2$

$$M = \frac{m_c\ m_o}{m_c + m_o} = \frac{12 \times 15{,}99}{12 + 15{,}99} \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23}}\ \text{g/mol}$$

$$= 1{,}14 \times 10^{23}\ \text{g}$$

$$r^2 = \frac{I}{M} = \frac{1{,}45 \times 10^{-39}\ \text{g.cm}^2}{1{,}14 \times 10^{-23}\ \text{g}} = 1{,}27 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$$

$$r = \sqrt{1{,}27 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2} = 1{,}13 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 1{,}13\ \text{Å}$$

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Chương 3

# PHƯƠNG PHÁP PHỔ TỬ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN

Phổ tử ngoại và khả kiến, viết tắt là UV-VIS (Utraviolet-Visible) là phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi từ lâu.

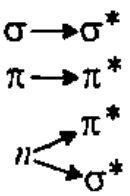
Phổ tử ngoại và khả kiến của các hợp chất hữu cơ gắn liền với bước chuyển electron giữa các mức năng lượng electron trong phân tử khi các electron chuyển từ các obitan liên kết hoặc không liên kết lên các obitan phản liên kết có mức năng lượng cao hơn, đòi hỏi phải hấp thụ năng lượng từ ngoài.

Các electron nằm ở obitan liên kết σ nhảy lên obitan phản liên kết σ* có mức năng lượng cao nhất, ứng với bước sóng 120-150 nm, nằm ở vùng tử ngoại xa. Các electron π và các electron *p* (cặp electron tự do) nhảy lên obitan phản liên kết π* có mức năng lượng lớn hơn, ứng với bước sóng nằm trong vùng tử ngoại (200-400nm) hay vùng khả kiến (400-800nm) tùy theo mạch liên hợp của phân tử.

## 3.1. Cơ sở lí thuyết

### *3.1.1. Bước chuyển dời năng lượng*

Ở điều kiện bình thường, các electron trong phân tử nằm ở trạng thái cơ bản, khi có ánh sáng kích thích với tần số ν thích hợp thì các electron này sẽ hấp thụ năng lượng và chuyển lên các trạng thái kích thích có mức năng lượng cao hơn. Theo cơ học lượng tử, ở trạng thái cơ bản các electron được sắp đầy vào các obitan liên kết σ, π hay n có mức năng lượng thấp, khi bị kích thích sẽ chuyển lên các mức năng lượng cao hơn:

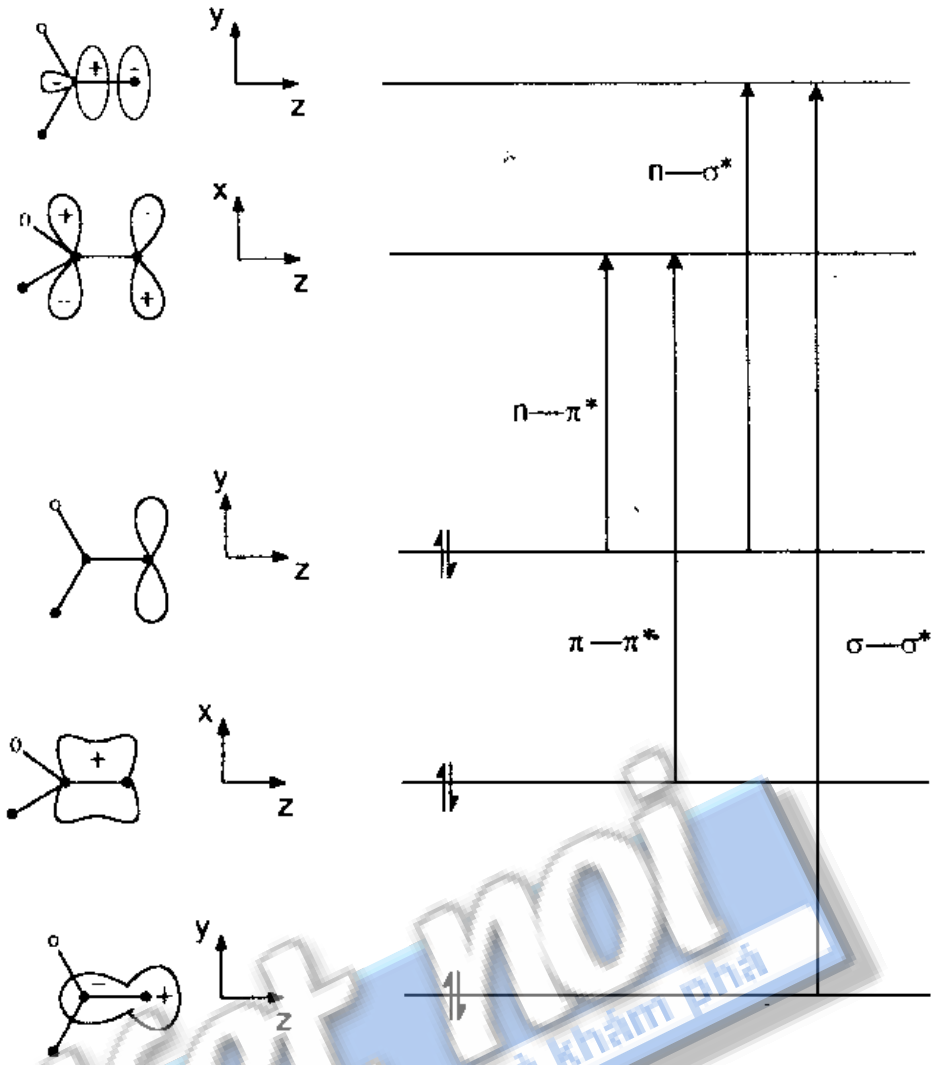



***Hình 3.1** Chỉ ra các bước chuyển dời năng lượng của các electron.*

Hiệu số mức năng lượng giữa hai obitan chính là năng lượng hấp thụ từ nguồn sáng kích thích bên ngoài.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 3.1 Sơ đồ bước chuyển năng lượng của các electron.*

Hiệu số giữa các mức năng lượng này khác nhau. Vì

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

do đó chiều dài bước sóng của các cực đại hấp thụ sẽ ngược lại:

$$\lambda_{\sigma\to\sigma^*} < \lambda_{\pi\to\pi^*} < \lambda_{n\to\sigma^*} < \lambda_{n\to\pi^*}$$

***Bảng 3.1** Sự hấp thụ của các hợp chất cacbonyl.*

| Bước chuyển dời năng lượng | λ (nm) | Năng lượng kích thích (E, kcal/mol) |
|---|---|---|
| $\sigma\to\sigma^*$ | 120 | 230 |
| $\pi\to\pi^*$ | 160 | 184 |
| $n\to\sigma^*$ | 180 | 162 |
| $n\to\pi^*$ | 280 | 82 |

Thường trong quá trình kích thích electron có kèm theo quá trình quay và dao động của phân tử, do đó năng lượng chung của hệ phân tử bằng tổng năng lượng của các quá trình trên:

$$E_{\text{tổng số}} = E_q + E_d + E_e$$



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

trong đó: $E_e$ năng lượng kích thích electron,

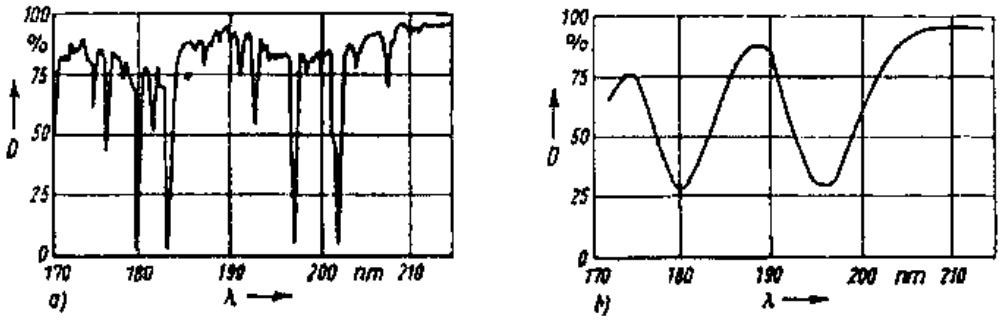
$E_d$ năng lượng dao động của các nguyên tử,

$E_q$ năng lượng quay.

Bước nhảy năng lượng đối với sự kích thích electron lớn hơn bước nhảy năng lượng đối với sự dao động và lớn hơn bước nhảy năng lượng ứng với sự quay phân tử nhiều:

$$E_e >> E_d >> E_q$$

Do đó khi ghi phổ tử ngoại của các hợp chất ở trạng thái hơi, ta nhận được phổ với nhiều đỉnh tinh vi đặc trưng cho quá trình quay và dao động của phân tử *(hình 3.2)*.




***Hình 3.2** Phổ tử ngoại của metyl iodua: a) dạng hơi; b) dạng dung dịch.*

### *3.1.2. Sự liên hợp của các nhóm mang mầu*

Từ lâu người ta thấy rằng các chất có mầu là do trong phân tử có chứa nhiều nhóm nối đôi hay nối ba như C=C, C=O, C=N, N=N, C≡C, N≡N, $NO_2$,... do vậy các nhóm này được gọi là nhóm mang mầu. Nếu như có nhiều nhóm mang mầu liên hợp với nhau thì mầu của chúng càng đậm. Các chất có chứa nhiều nhóm liên hợp có mầu đậm thì cực đại hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài. Có các kiểu liên hợp sau:

**Liên hợp π-π**

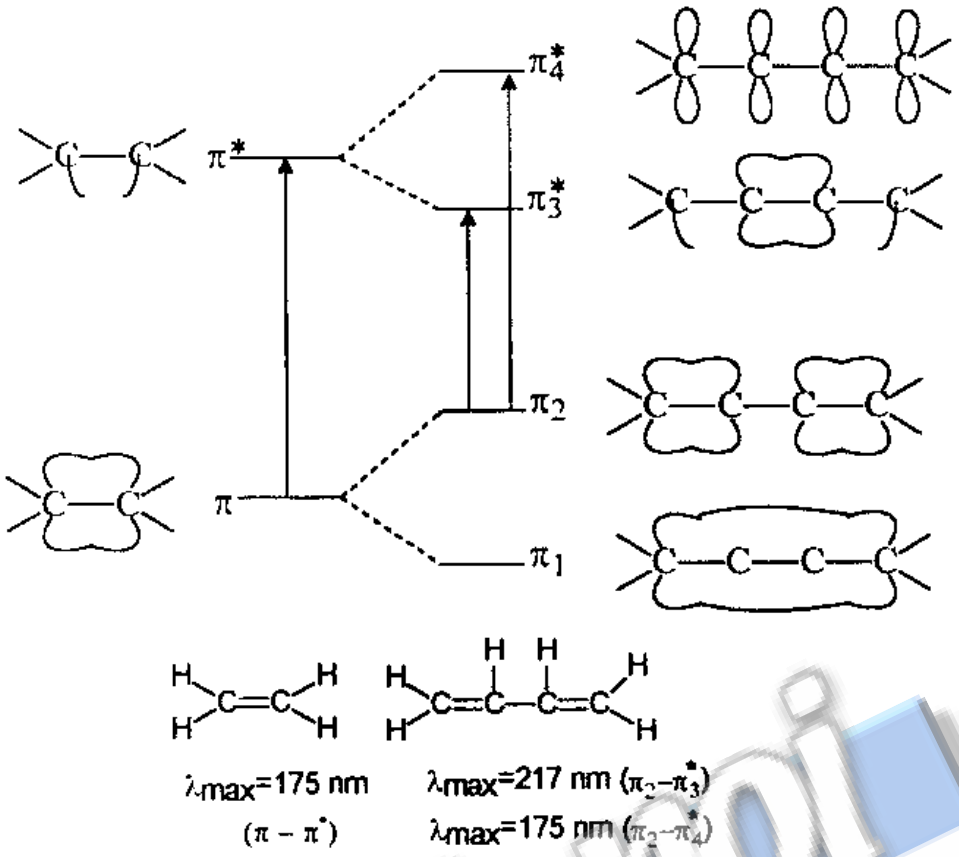
Loại này xuất hiện khi trong hợp chất có chứa các nối đôi liên hợp, các cực đại hấp thụ chuyển dịch mạnh về phía sóng dài và cường độ hấp thụ tăng khi số nối đôi liên hợp tăng *(bảng 3.2)*.

***Bảng 3.2** Cực đại hấp thụ của polien $CH_3$-$(CH=CH)_n$-$CH_3$.*

| n | λmax (nm) | εmax |
|---|---|---|
| 1 | 174 | 24000 |
| 2 | 227 | 24000 |
| 3 | 275 | 30000 |
| 4 | 310 | 76500 |
| 5 | 342 | 122000 |



https://tieulun.hopto.org




***Hình 3.3** Sơ đồ kiểu liên hợp π-π*

Nguyên nhân của sự thay đổi này là do sự liên hợp giữa các liên kết π đã làm thay đổi mức năng lượng của các obitan, rút ngắn hiệu số năng lượng của bước chuyển electron như đã chỉ ra trong hình 3.3.

Dải hấp thụ này kí hiệu là K. Dải K nằm về phía sóng ngắn nhưng cường độ hấp thụ lớn ($\varepsilon \sim 10^4$).

Đối với vòng benzen, còn xuất hiện dải hấp thụ ứng với bước chuyển dời của hệ thống electron có bước sóng 256 nm được gọi là dải B.

Liên hợp π-p

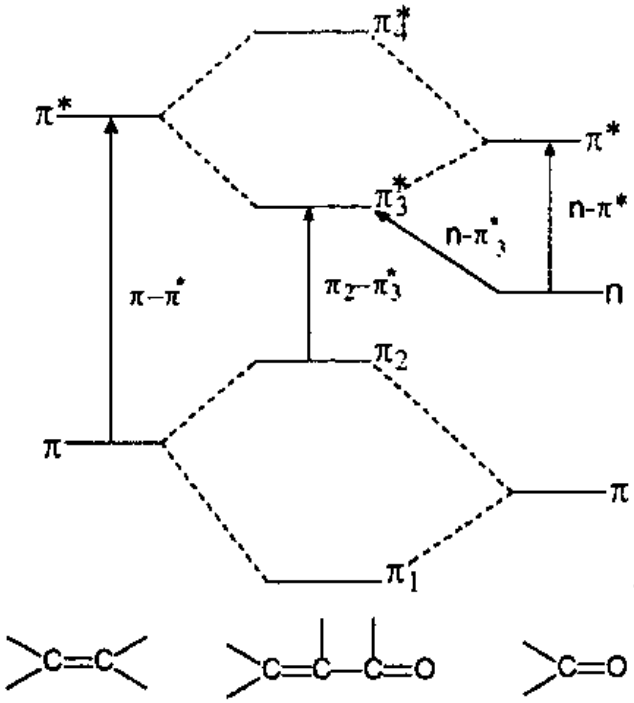
Đây là sự liên hợp của nối đôi và cặp electron tự do ở các dị tố trong các liên kết đôi C=Z (Z=O,N,S,...) và C-X (X=Cl, Br, I,...) tương ứng với bước chuyển electron $n \rightarrow \pi^*$. Sự liên hợp này dẫn đến sự chuyển dịch cực đại về phía sóng dài nhưng cường độ hấp thụ không tăng *(xem bảng 3.3)*.

***Bảng 3.3** Cực đại hấp thụ tương ứng với liên hợp π - p.*

| | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|
| C=C | 160 | 10000 |
| $CH_3O$-C=C | 190 | 10000 |
| benzen (dải K) | 204 | 7400 |
| clobenzen | 210 | 7400 |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

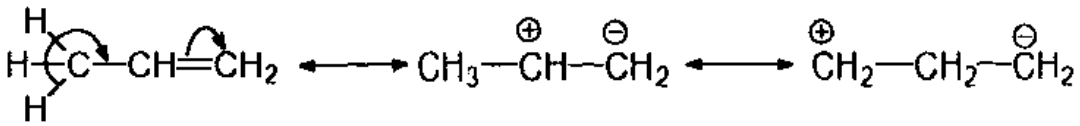



***Hình 3.4** Sơ đồ kiểu liên hợp π-p.*

Khi mạch liên hợp π-π tăng lên thì bước chuyển n→π* cũng rút ngắn, do đó cực đại hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài như hình 3.4 đã chỉ ra. Dải hấp thụ này được kí hiệu là R. Dải R có cực đại hấp thụ nằm về phía sóng dài hơn dải K nhưng cường độ hấp thụ luôn nhỏ hơn (ε~100).

**Liên hợp π-σ**

Nhóm ankyl thế ở liên kết π gây ra hiệu ứng siêu liên hợp, các electron trong phân tử chuyển dịch theo sơ đồ sau:




Hiệu ứng này làm cực đại hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài một ít *(xem bảng 3.4)*.

***Bảng 3.4** Cực đại hấp thụ tương ứng với liên hợp π - σ*

| Hợp chất | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|
| $CH_2=CH_2$ | 165 | 16000 |
| $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ | 196,5 | |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$ | 217 | 21000 |
| $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ | 223 | 24000 |
| $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ | 227 | 24000 |

### *3.1.3. Nguyên lí Franck - Condon*

Như trên đã xét, mỗi bước chuyển electron đều kèm theo bước chuyển dao động và các bước chuyển này đều tuân theo quy luật lựa chọn, gọi là nguyên lí Franck-Condon. Vì bước chuyển từ một trạng thái electron này sang một trạng thái khác xảy ra rất nhanh ($10^{-16}$ s),



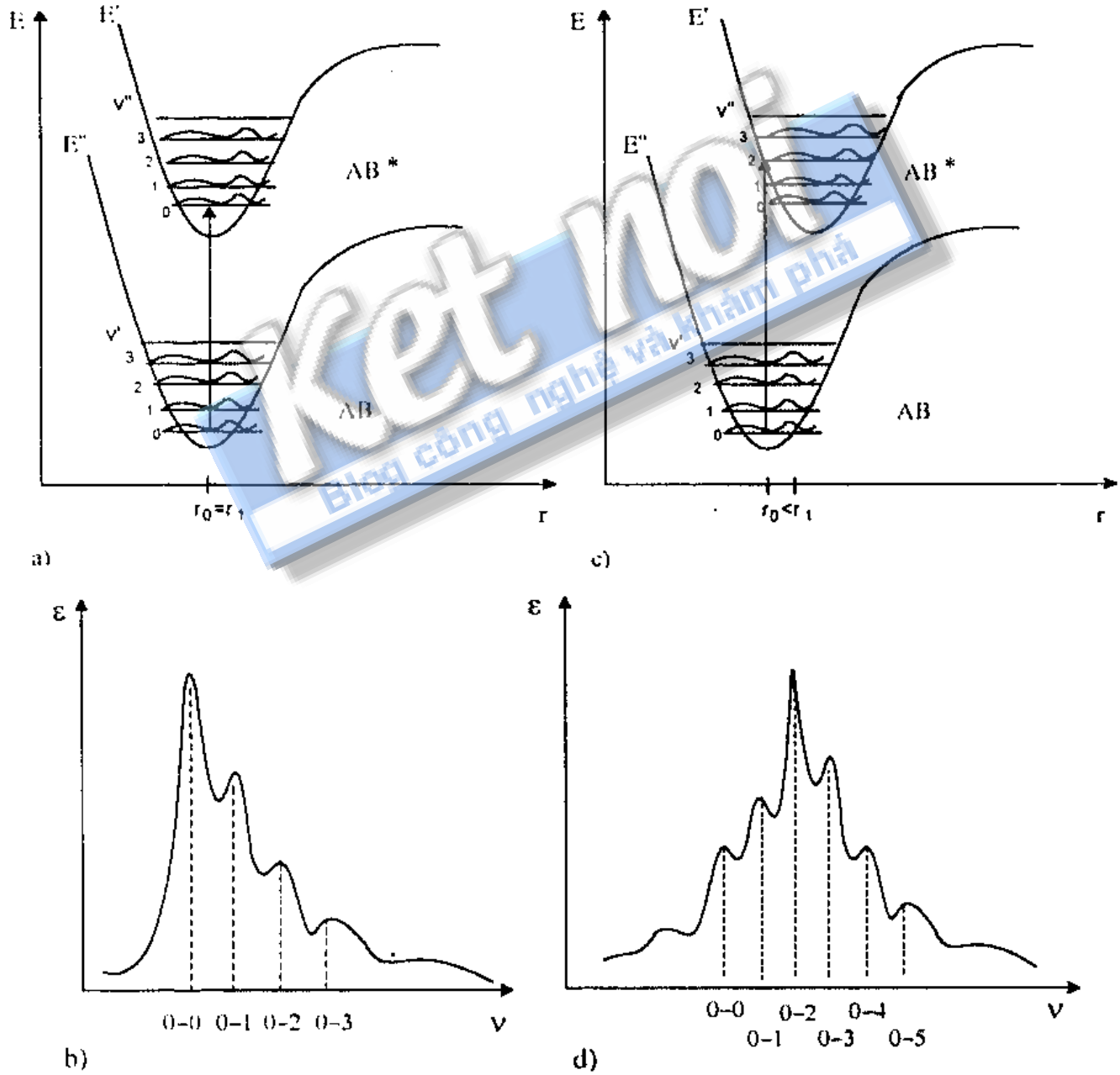
https://tieulun.hopto.org

trong khi đó dao động hạt nhân xảy ra chậm hơn ($10^{-12}$ s) nên khoảng cách hạt nhân hầu như không thay đổi trong khoảng thời gian chuyển electron này.

Theo nguyên lí Franck-Condon thì ở trong sự kích thích electron rất nhanh, bước chuyển giữa các trạng thái dao động nào không làm thay đổi khoảng cách hạt nhân sẽ có xác suất lớn nhất.

Người ta phân biệt 2 trường hợp.

(1) Khi phân tử bị kích thích electron, khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử không đổi ($r_1 = r_0$), đường cong thế năng ở trạng thái electron cơ bản và trạng thái electron bị kích thích không bị lệch nhau đối với khoảng cách r. Bước chuyển dao động v' = 0 sang v'' = 0 có xác suất lớn nhất. Xác suất này sẽ bị giảm đi với sự tăng v''. Do đó bước chuyển v' = 0→ v'' = 0, trong cấu trúc dao động của phổ tử ngoại có cường độ lớn nhất, còn các đỉnh khác có cường độ nhỏ hơn. Đường phổ có cấu trúc bất đối xứng *(hình 3.5a, b)*. Ví dụ đặc trưng cho loại phổ này là phổ tử ngoại của naphtalen *(hình 3.15)*




***Hình 3.5** Bước chuyển electron theo nguyên lí Frank-Condon.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**(2)** Khi phân tử bị kích thích electron thì khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử lớn lên ($r_1 > r_o$), đường cong thế năng ở trạng thái kích thích bị chuyển dịch so với trạng thái cơ bản. Bước chuyển dao động từ trạng thái dao động cơ bản v'=0 lên trạng thái dao động cơ bản v"=0 ở mức kích thích electron không phải có xác suất lớn nhất. Trái lại, do sự chuyển dịch của đường cong thế năng ở trạng thái kích thích electron cho nên bước chuyển v'=0 lên trạng thái dao động cao (ví dụ v"=2) sẽ có xác suất lớn nhất vì ở đây đảm bảo cho khoảng cách các nguyên tử không đổi. Ngoài ra bước chuyển từ v'=0 lên các mức dao động khác sẽ có xác suất nhỏ hơn *(hình 3.5c, d)*.

Do đó, đường cong hấp thụ của phổ tử ngoại có cực đại hấp thụ lớn nhất ứng với v'=0→v"=2, còn các cực đại khác đều nhỏ hơn, cấu trúc đường cong phổ là đối xứng *(hình 3.5d)*. Ví dụ đặc trưng cho loại phổ này là phổ tử ngoại của hơi benzen *(hình 3.11)*.

### *3.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ*

**1- Hiệu ứng nhóm thế**

Khi thay thế nguyên tử H của hợp chất anken hay vòng thơm bằng các nhóm thế khác nhau, tùy theo nhóm thế đó có liên hợp hay không liên hợp với hệ nối đôi của phân tử mà ảnh hưởng nhiều hay ít đến phổ tử ngoại của phân tử. Đối với các nhóm thế không liên hợp (như $CH_3$, $CH_2OH$, $CH_2COOH$) thì ảnh hưởng ít, còn các nhóm thế liên hợp (như $C=CR_2$, COOH, OH, $NO_2$,...) có ảnh hưởng mạnh, làm chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía sóng dài và tăng cường độ hấp thụ *(bảng 3.5)*.

*Bảng 3.5 Ảnh hưởng của nhóm thế trong $C_6H_5$-X*

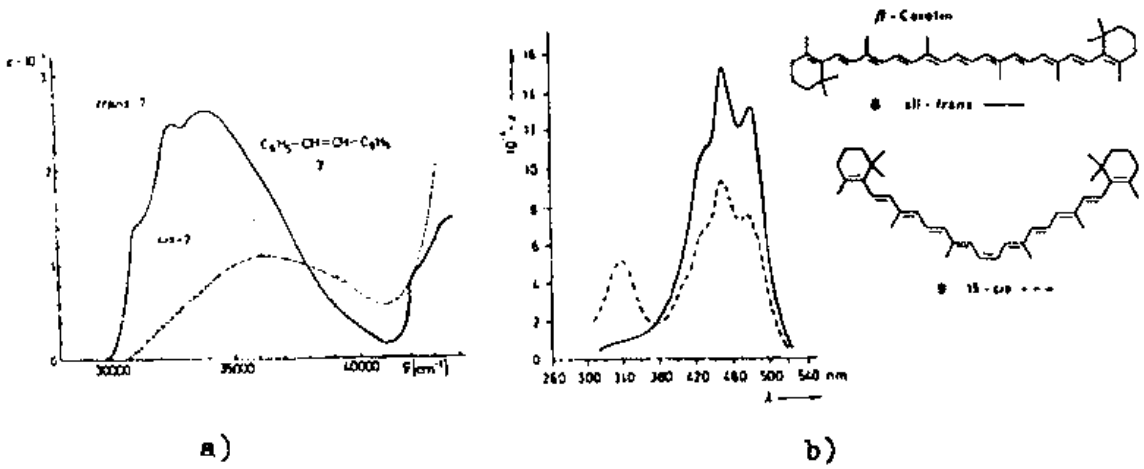
| X | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|
| H | 254 | 204 |
| $CH_3$ | 261 | 225 |
| OH | 270 | 1450 |
| COOH | 273 | 970 |
| $NH_2$ | 280 | 1430 |

**2- Hiệu ứng lập thể**

Hiệu ứng lập thể như đồng phân *cis-trans*, tính đồng phẳng của phân tử có ảnh hưởng mạnh đến hấp thụ cực đại, ví dụ như ở *trans*-stilben và *cis*-stilben, β-carotin *(hình 3.6)*.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 3.6 Phổ tử ngoại của trans-stilben và cis-stilben, β-carotin.*

**3- Ảnh hưởng của dung môi**

Dung môi có ảnh hưởng mạnh đến vị trí cực đại hấp thụ tùy theo độ phân cực của chúng. Ảnh hưởng này khác nhau đối với các dải hấp thụ khác nhau. Khi tăng độ phân cực của dung môi thì dải K chuyển dịch về phía sóng dài còn dải R ($n \rightarrow \pi^*$) lại chuyển dịch về phía sóng ngắn.

## 3.2. Kĩ thuật thực nghiệm

### *3.2.1. Cấu tạo của phổ kế tử ngoại và khả kiến*

Phổ kế tử ngoại và khả biến thường được thiết kế đo cả vùng phổ từ 200-1000nm. Nó gồm hai loại: loại một chùm tia đo điểm và loại hai tia quét cả vùng phổ. Cả hai loại này đều gồm các bộ phận:

1- *Nguồn sáng:* dùng đèn Tungsten halogen (đo vùng 350-1000 nm) và đèn đơteri hay đèn hidro (đo vùng 200-350 nm).

2- *Bộ chọn sóng:* dùng kính lọc hoặc bộ đơn sắc. Bộ đơn sắc dùng lăng kính chế tạo bằng thạch anh hoặc cách tử (vạch từ 2000-3600 vạch/mm).

3- *Đêtectơ:* phổ biến dùng tế bào nhân quang, có độ nhạy và độ bền cao. Một số máy hiện nay dùng đêtectơ là dàn điôt (máy của hãng Hewlett Parkard) gồm 1024 điôt (HP8453) cho cả vùng tử ngoại và khả kiến.

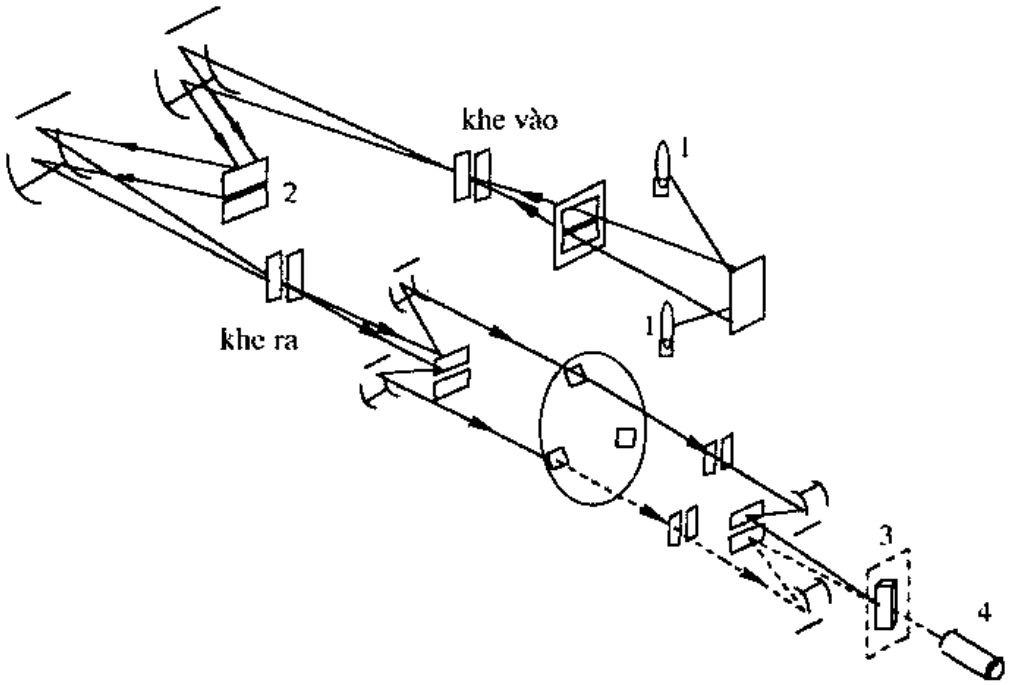
4- *Bộ phận đọc tín hiệu:* loại máy đo điểm thường có bộ phận đọc tín hiệu là đồng hồ đo điện thế hoặc bộ phận hiện số. Máy hai chùm tia dùng bộ phận tự ghi hoặc ghép nối với máy tính electron và máy in.

Trên hình 3.7 và 3.8 chỉ ra sơ đồ cấu tạo của phổ kế hai chùm tia của hãng Perkin Elmer và hãng Hewlett Parkard.

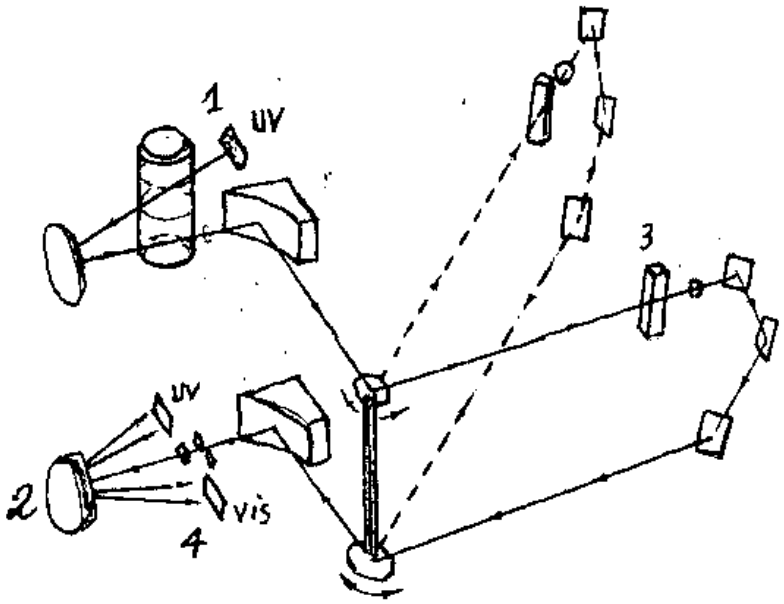
Kết nối
Blog cộng nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 3.7 Sơ đồ phổ kế tử ngoại và khả kiến hai chùm tia (hãng Perkin Elmer): 1-nguồn sáng; 2-cách tử; 3-cuvet mẫu; 4-đêtectơ.*




*Hình 3.8 Sơ đồ phổ kế tử ngoại và khả kiến một chùm tia (hãng Hewlett Parkard): 1-nguồn sáng; 2-cách tử; 3-cuvet mẫu; 4-đêtectơ dàn điôt.*

### *3.2.2. Phổ kế vùng cực tử ngoại*

Phổ kế vùng cực tử ngoại chia làm hai loại:

1-Loại đo vùng 210-170 nm là kiểu đơn giản, các bộ phận quang học và đêtectơ được đặt trong khí quyển nitơ.



https://tieulun.hopto.org

2-Loại đo vùng thấp hơn 170 nm, thiết bị được đặt trong chân không.

Các mẫu được đo ở dạng hơi hay dung dịch. Dung môi thường đo là hexan hay nước.

### *3.2.3. Dung môi đo phổ tử ngoại*

Mẫu đo phổ tử ngoại có thể đo ở dạng hơi hay dung dịch đựng trong cuvet bằng thạch anh. Dung môi ghi phổ tử ngoại và khả kiến thông thường là metanol, etanol, n-pentan, n-hexan,...vì chúng không hấp thụ trong vùng tử ngoại. Các dung môi này phải có độ tinh khiết cao (loại dành riêng cho ghi phổ hay loại PA).

***Bảng 3.6** Cực đại hấp thụ của một số dung môi thông thường.*

| Dung môi | $\lambda_{max}$ (nm) (cuvet dày 10 mm) |
|---|---|
| axetonitrin | 190 |
| nước | 191 |
| xiclohexan | 195 |
| n-hexan | 201 |
| metanol | 203 |
| etanol | 204 |
| clorofom | 237 |

### *3.2.4. Phương pháp ghi phổ*

Phổ tử ngoại và khả kiến của các chất được đo ở dạng dung dịch, đựng trong cuvet bằng thạch anh (vùng 200-1000nm) hoặc trong cuvet bằng thủy tinh (vùng 350-1000 nm). Nồng độ dung dịch pha khoảng $10^{-4}$-$10^{-5}$ mol/l, đo trong cuvet có chiều dày 10 đến 20 mm. Tùy theo độ hấp thụ và nồng độ dung dịch mà mật độ quang thay đổi từ 0-2. Đối với các máy đo điểm (máy không quét tự động) cần phải điều chỉnh núm chương trình khe cho thích hợp với vùng chiều dài bước sóng cần đo.

## 3.3. Phổ tử ngoại và khả kiến của một số hợp chất hữu cơ

### *3.3.1.Hợp chất chứa nhóm mang mầu biệt lập*

Các hợp chất hữu cơ chứa nhóm mang mầu biệt lập như C=C, C≡C, C=N, C=O, $NO_2$, $NH_2$,...cho các bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm ở vùng nhỏ hơn 190 nm ($\varepsilon = 10^4$) và $n \rightarrow \pi^*$ nhỏ hơn 300 nm ($\varepsilon = 10 - 10^2$) *(xem bảng 3.7)*.

***Bảng 3.7** Phổ tử ngoại của một số nhóm mang mầu biệt lập.*

| Nhóm | Hợp chất | Bước chuyển | $\lambda_{max}$ | $\log\varepsilon_{max}$ | Dung môi |
|---|---|---|---|---|---|
| C=C | $CH_2=CH_2$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 162,5 | 4,2 | heptan |
| C=O | $(CH_3)_2C=O$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 279 | 1,2 | heptan |
| | | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 188 | 3,3 | |
| C=N | $(CH_3)_2C=N-OH$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 193 | | etanol |
| C≡C | H-C≡C-H | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 173 | 3,8 | dạng khí |
| C-Cl | $CH_3Cl$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 173 | 2,3 | hexan |



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### *3.3.2.Hợp chất polien*

Các hợp chất polien $CH_3$-$(CH=CH)_n$-$CH_3$ cho hấp thụ cực đại ứng với bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm trong vùng từ 200-400 nm tùy theo mạch liên hợp dài hay ngắn và các nhóm thế khác nhau có mặt trong phân tử. Đặc điểm của bước chuyển này là có cường độ hấp thụ lớn. Cấu trúc không gian có ảnh hưởng đến vị trí đỉnh hấp thụ *(xem bảng 3.8)*.

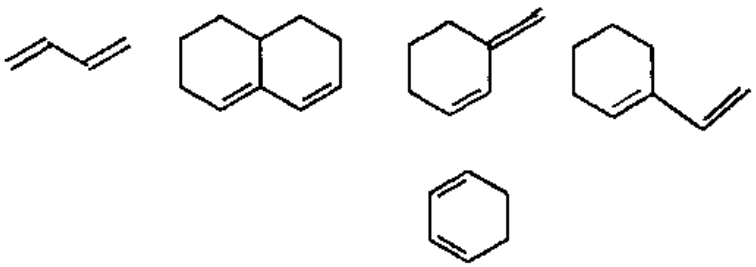
***Bảng 3.8** Hấp thụ cực đại của nhóm polien.*

| Hợp chất | $\lambda_{max}$ | $\log\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|
| $CH_2$=CH-CH=$CH_2$ | 217 | 4,3 |
| $CH_2$=CR-CH=$CH_2$ | 220 | 4,3 |
| RCH=CH-CH=$CH_2$ | 223 | 4,4 |
| $CH_2$=CR-CR=$CH_2$ | 226 | 4,3 |
| RCH=CH-CH=CHR | 227 | 4,4 |
| | 237 | 3,9 |
| | 247 | 4,3 |
| $CH_3$-$(CH=CH)_2$-$CH_3$ *trans* | 275 | 4,5 |
| $CH_3$-$(CH=CH)_3$-$CH_3$ *trans* | 310 | 4,9 |
| $CH_3$-$(CH=CH)_5$-$CH_3$ *trans* | 341 | 5,1 |

Về mặt thực nghiệm, người ta có thể tính được cực đại hấp thụ của các polien theo bảng 3.9.

***Bảng 3.9** Bảng thực nghiệm tính $\lambda_{max}$ cho polien (Qui luật Woodward).*

$\lambda_{max}=\lambda_0+$gia số



$\lambda_0$=214 nm

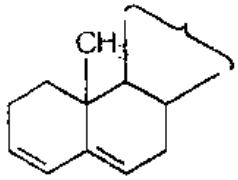
$\lambda_0$=253 nm

| | gia số (nm) |
|---|---|
| Nối đôi liên hợp | 30 |
| Nối đôi ngoại vòng | 5 |
| Nhóm thế gốc | 5 |
| Nhóm thế trợ mầu: | |
| -O-ankyl | 6 |
| -O-axyl | 0 |
| -S-ankyl | 30 |
| -Cl,-Br | 5 |
| -N(ankyl)$_2$ | 60 |

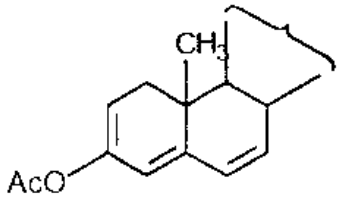


https://tieulun.hopto.org

Ví dụ:




tính: 234 nm =(214+3.5+5) nm
tìm: 234 nm (lgε=4,3)
$\Delta^{3,5}$-Cholestadien




tính: 303 nm =(253+3.5+5+30) nm
tìm: 303 nm (lgε=4,2)
$\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on Enol axetat

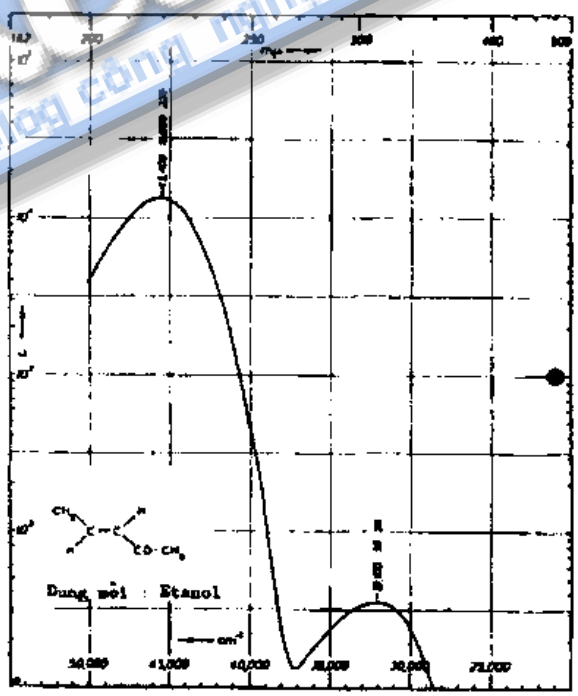
### *3.3.3. Hợp chất cacbonyl α,β-không no C=C-C=O*

Các hợp chất cacbonyl α,β-không no có mạch liên hợp trong phân tử, có các bước chuyển $\pi\rightarrow\pi^*$ nằm trong vùng 250-400 nm (ε $10^4$) và bước chuyển $n\rightarrow\pi^*$ nằm trong vùng lớn hơn 300 nm (ε: 100) *(bảng 3.10)*.

Hình 3.9 chỉ ra phổ tử ngoại của *trans*-penten-3-on-2, cho hai đỉnh hấp thụ ở 220 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$) và 311 nm ($n\rightarrow\pi^*$).

Hình 3.10 chỉ ra phổ tử ngoại của benzophenon trong dung môi xiclohexan (không phân cực) và trong etanol (phân cực). Trong dung môi phân cực thì cực đại $\pi\rightarrow\pi^*$ chuyển dịch về phía sóng dài, còn cực đại $n\rightarrow\pi^*$ chuyển dịch về phía sóng ngắn.

Vị trí cực đại hấp thụ của hợp chất cacbonyl không no có thể tính theo công thức thực nghiệm *(xem bảng 3.11)*.




***Hình 3.9** Phổ tử ngoại của trans-penten-3-on-2.*

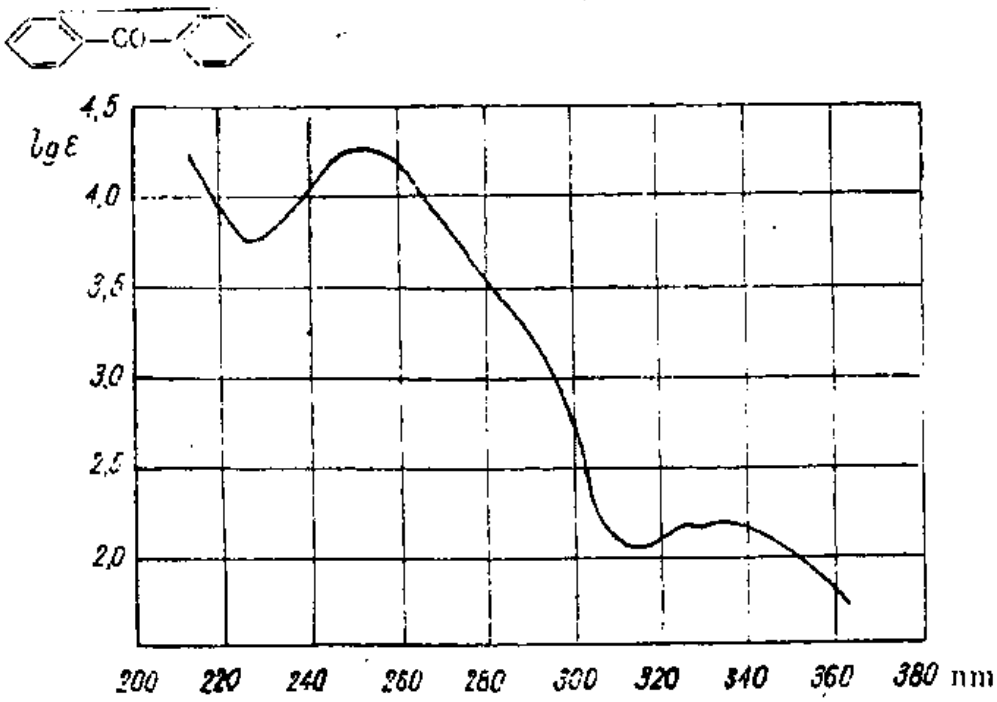
Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 3.10*** *Cực đại hấp thụ của một số hợp chất cacbonyl α,β-không no.*

| Hợp chất | π→π* | | n→π* | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{max}$ (nm) | $lg\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ (nm) | $lg\varepsilon_{max}$ |
| $CH_2$=CH-CHO | 208 | 4,0 | 328 | 1,1 |
| $CH_3$-CH=CH-CHO | 220 | 4,2 | 322 | 1,4 |
| $CH_3$-(CH=CH)$_2$-CHO | 271 | 4,4 | | |
| $CH_2$=CH-CO-$CH_3$ | 212 | 3,5 | 324 | 1,3 |
| $CH_2$=C($CH_3$)-CO-$CH_3$ | 218 | 3,9 | 319 | 1,4 |
| $CH_3$-CH=CH-CO-$CH_3$ | 224 | 4,0 | 315 | 1,6 |
| ($CH_3$)$_2$C=CH-CO-$CH_3$ | 235 | 4,2 | 314 | 1,8 |
| $CH_2$=CH-COOH | <200 | - | 306 | 30 |
| $CH_3$-CH=CH-COOH | 205 | 4,2 | | |
| ($CH_3$)$_2$C=CH-COOH | 216 | 4,1 | | |
| ($CH_3$)$_2$C=C($CH_3$)-COOH | 221 | 4,0 | | |
| $CH_3$-(CH=CH)$_2$-COOH | 254 | 4,4 | | |
| $CH_3$-(CH=CH)$_3$-COOH | 294 | 4,6 | | |
| $CH_3$-(CH=CH)$_4$-COOH | 327 | 4,7 | | |
| $CH_2$=CH-COOR | <200 | - | | |
| $CH_3$-CH=CH-COOR | 205 | 4,2 | | |
| ($CH_3$)$_2$C=CH-COOR | 217 | 4,2 | | |
| ROOC-CH=CH-COOR | | | | |
| *cis* | 205 | 3,9 | | |
| *trans* | 211 | 4,2 | | |

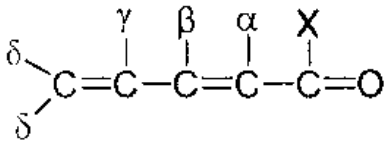



***Hình 3.10*** *Phổ tử ngoại của benzophenon.*



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 3.11 Bảng tính cực đại hấp thụ của hợp chất cacbonyl không no (Quy luật Woodward).*

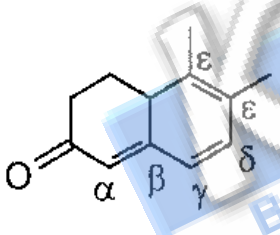


$\lambda_{max} = \lambda_o + \Sigma A_i$ (trong metanol hay etanol)

| | $\lambda_o$ (nm) |
|---|---|
| X=H | 207 |
| X=ankyl | 215 |
| X=OH,O-ankyl | 193 |

| | Số gia $A_i$ (nm) | | | |
|---|---|---|---|---|
| -Nối đôi kéo dài mạch | | | 30 | |
| -Nối đôi ngoại vòng | | | 5 | |
| -Đien đồng vòng | | | 39 | |
| -Các nhóm thế: | α | β | γ | δ |
| ankyl (vòng) | 10 | 12 | 18 | 18 |
| Cl | 15 | 12 | | |
| Br | 25 | 30 | | |
| OH | 35 | 30 | | |
| O-ankyl | 35 | 30 | | |
| OAc | 6 | 6 | 6 | 6 |
| $N(ankyl)_2$ | | 95 | | |

Ví dụ:



| | |
|---|---|
| giá trị cơ bản | 215 |
| 2 nối đôi liên hợp | 60 |
| 1 nối đôi ngoại vòng | 5 |
| dien đồng vòng | 39 |
| ankyl | 18 |
| 2 x ankyl | 36 |
| | 385 nm |

Thực nghiệm đo: 388 nm

Ket noi
Blog công nghệ vì khám phá

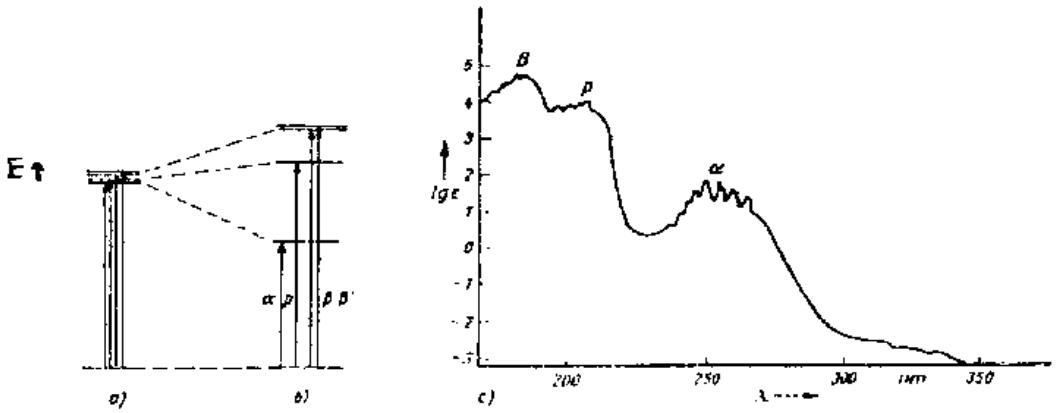
### *3.3.4. Hệ vòng thơm benzen*

Benzen ở dạng hơi ứng với bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ cho 3 dải hấp thụ ở 184 nm (ε: 46000), dải K ở 202 nm (ε 7400) và dải B ở 254 nm (ε 204) *(hình 3.11)*, dải B cho các đỉnh tinh vi đặc trưng cho vòng benzen.

| | $\lambda_{max}$ (nm) | $\varepsilon_{max}$ (l/mol.cm) |
|---|---|---|
| β | 180-185 | $4.10^4$ |
| p | 195-205 | $5.10^3$ |
| α | 230-270 | 200 |
| - | >330 | 1 |


https://tieulun.hopto.org

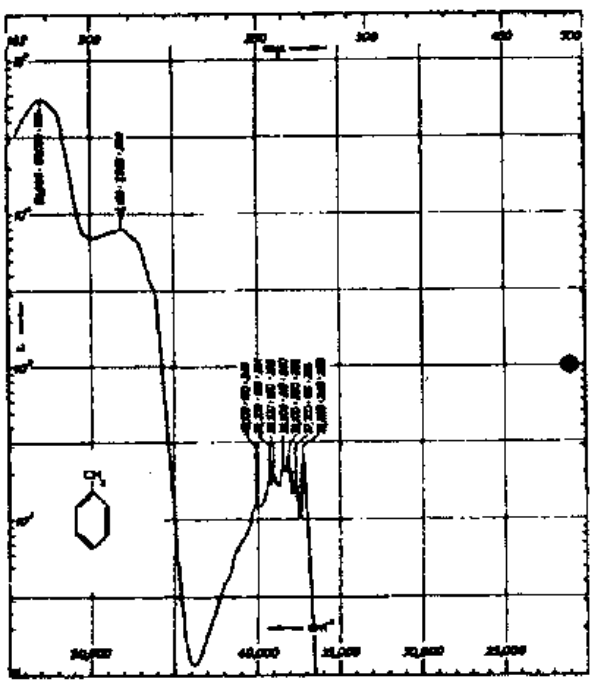
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 3.11 Phổ tử ngoại của benzen ở dạng hơi.*

Khi có mặt nhóm thế trong phân tử vị trí cực đại hấp thụ có thể thay đổi khác nhau. Nếu nhóm thế là gốc ankyl thì cực đại chuyển dịch ít và dạng phổ ít thay đổi, nhưng nhóm thế là liên hợp (CHO, COOH, OH, $NH_2$,...) thì cực đại chuyển dịch về phía sóng dài và mất đi các đỉnh tinh vi *(hình 3.11, 3.12, 3.13 và bảng 3.12)*.

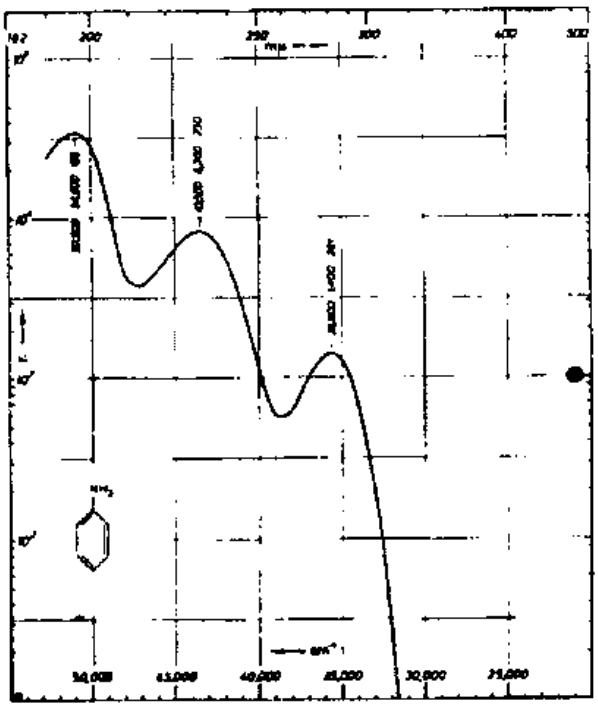
Các biphenyl và các poliphenyl khác có sự chuyển dịch electron về phía sóng dài khi số vòng benzen tăng lên, riêng biphenyl không khác benzen vì phân tử không phẳng phá vỡ sự liên hợp.



*Hình 3.12 Phổ tử ngoại của toluen trong hexan.*

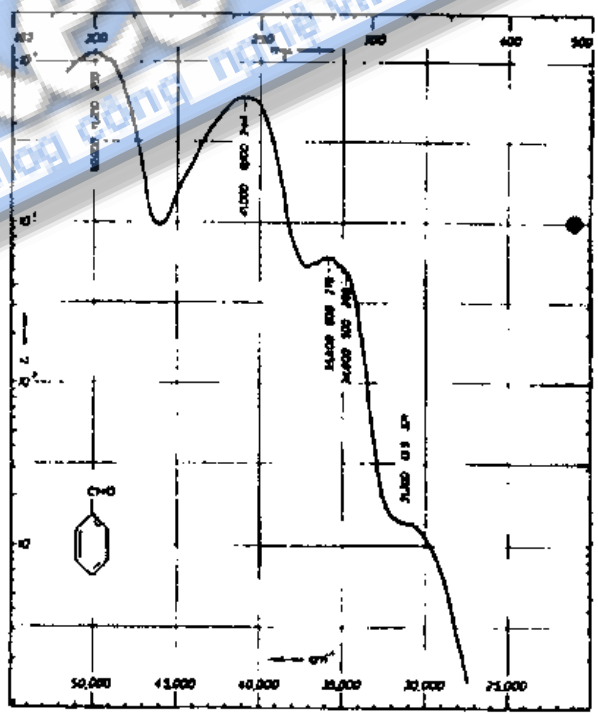


https://tieulun.hopto.org



*Hình 3.13 Phổ tử ngoại của anilin trong dung dịch đệm photphat (pH 8,0).*

Các hidrocacbon vòng ngưng tụ như naphtalen, antraxen, phenantren cho hấp thụ ở 3 vùng chính β , p và α ở phía sóng dài hơn benzen. Khi số vòng thơm tăng lên thì dải p chuyển về phía sóng dài nhanh nhất rồi đến dải β và cuối cùng là dải α *(hình 3.15).*



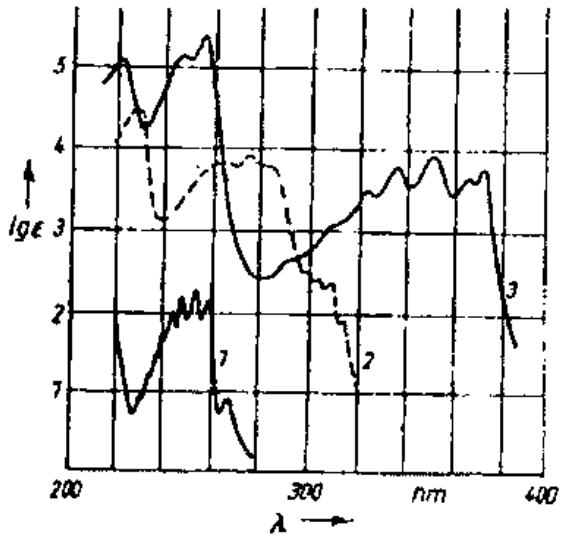
*Hình 3.14 Phổ tử ngoại của benzandehit trong metanol.*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



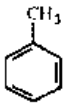
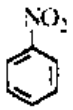
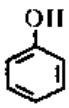
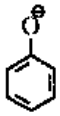
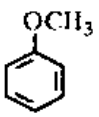
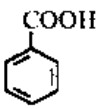
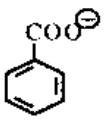
https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



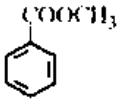
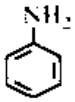

*Hình 3.15 Phổ tử ngoại của benzen (1), naphtalen (2) và antraxen (3).*

***Bảng 3.12** Phổ tử ngoại của hệ vòng thơm benzen và vòng ngưng tụ.*

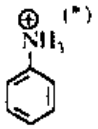
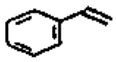
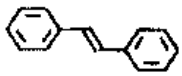
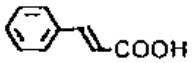
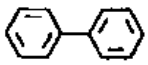
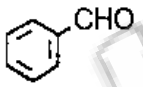
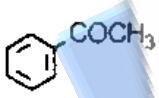
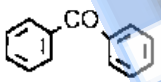
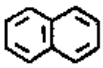
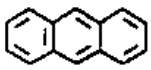
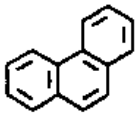
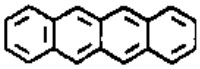
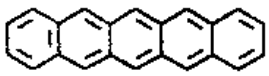
| Hợp chất | $\lambda_{max}$ (nm) (lgε) |
|---|---|
| | 255(2,5) |
|  | 262(2,3) |
| | 264(2,3) |
|  | 261(3,8); 333(2,3) |
|  | 275(3,7) |
|  | 290(3,5) |
|  | 272(3,3) |
|  | 271(2,9); 279(2,7) |
|  | 262(2,8); 269(2,8) |



https://tieulun.hopto.org

| | |
|---|---|
|  | 273(3,0); 280(2,9) |
|  | 284(3,2) |

*Bảng 3.12 Phổ tử ngoại của hệ vòng thơm benzen và vòng ngưng tụ.*

| Hợp chất | $\lambda_{max}$ (nm) (lgε) |
|---|---|
|  | 253(2,2) |
|  | 275(3,1); 286(3,0); 297(2,8) |
|  | 295(4,4) |
|  | 267(4,3) |
|  | 250(4,2) |
|  | 278(3,0); 320(1,7) |
|  | 280(3,2); 317(1,8) |
|  | 252(4,3); 330(2,3) |
|  | 275(3,8); 319(1,0) |
|  | 252(5,3); 301(3,1); 335()3,5; 338(3,7) |
|  | 245(4,6); 251(4,7); 259(4,5); 274(4,1); 282(3,8); 293(4,0); 300(3,5); 338(2,5); 375(2,3) |
|  | 264(5,0); 274(5,5); 293(4,4); 373(3,0); 393(3,4); 415(3,7); 441(3,9); 471(4,0) |
|  | 310(5,5); 333(3,8); 373(2,4); 373(2,4); 419(2,7); 465(3,0); 490(3,5); 534(3,9); 580(4,1) |

(*) trong HCl 0,1N

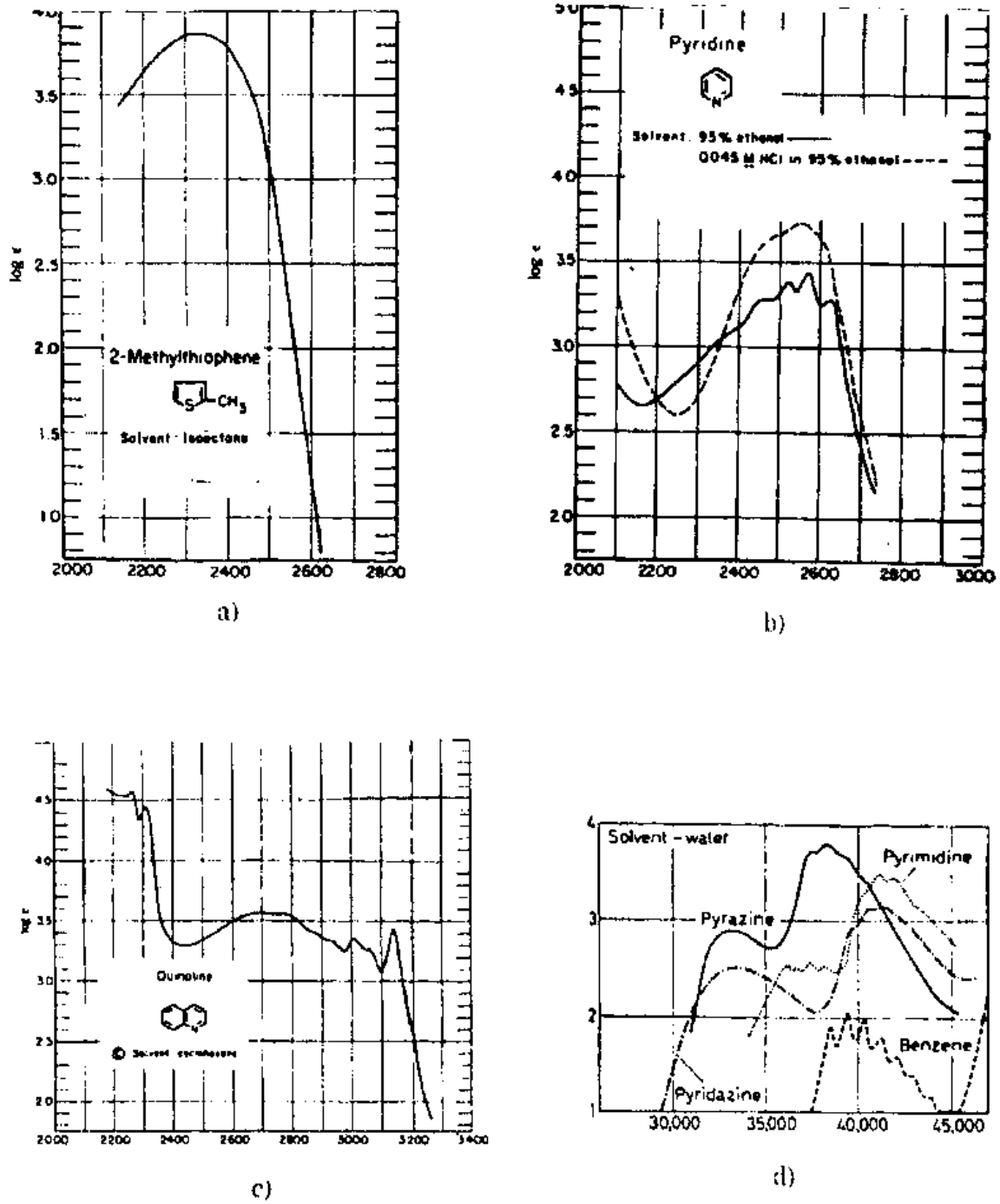
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### 3.3.5. *Hệ dị vòng thơm*

Các dị vòng thơm chứa N, O, S 5 cạnh và 6 cạnh cho hấp thụ cực đại tương ứng với các bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$. dị vòng thiophen, furan và pirol cho hấp thụ cực đại ở 210-220 nm. Dị vòng piridin cho phổ hấp thụ rất giống benzen, chứng tỏ đặc tính thơm của vòng piridin rất gần với benzen *(hình 3.16 và bảng 3.13)*.

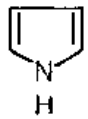
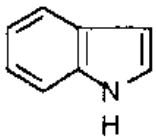
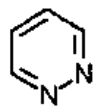
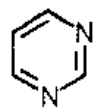
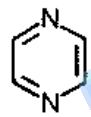
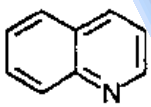
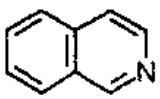
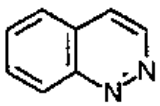
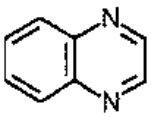
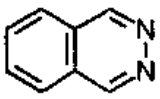
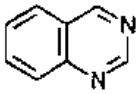



***Hình 3.16*** *Phổ tử ngoại của một số hợp chất dị vòng:*
*(a) 2-metylthiophen, (b) Piridin, (c) Quinolin,*
*(d) benzen (---), Piridazin (---), Pirimidin (....), Pirazin (__).*



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 3.13 Phổ tử ngoại của một số hợp chất dị vòng.*

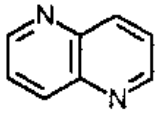
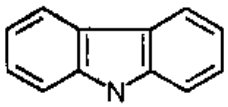
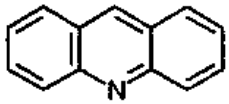
| Hợp chất | $\lambda_{max}$ (nm) ($lg\varepsilon_{max}$) |
|---|---|
| | <210 |
| | 251(3,8); 231(3,9) |
|  | <220 |
|  | 218(4,4); 271(3,8); 278(3,8); 287(3,7) |
| | 235(3,0); 239(3,1); 246(3,3); 250(3,3); 257(3,4); 263(3,3) |
|  | 243(3,2); 248(3,2); 311(2,5) |
|  | 243(3,5); 280(2,6) |
|  | 256(3,7); 260(3,7); 266 s (3,6); 311(2,8); 316(2,8) |
|  | 228(4,4); 232(4,4); 275(3,5); 305(3,4); 315(3,4) |
|  | 217(4,7); 248 s (3,3); 258(3,5); 265(2,5); 280(3,3); 295(3,1); 300(3,2); 305(3,3); 315(3,3); 320(3,5) |
|  | 276(3,5); 286(3,4); 309(3,3); 317(3,2); 323(3,3); 390(2,4) |
|  | 230(4,5); 305(3,7); 315(3,8); 350(2,8); 355(2,7); 360(2,6); 370(2,3); 380(1,9) |
|  | 250 s (3,5); 260(3,6); 270 s (3,5); 275 s (3,2); 292(2,9); 298(2,9); 305(2,9); 360(1,8); 385(1,3) |
|  | 260(3,3); 265(3,3); 280(3,2); 300(3,2); 305(3,2); 315(3,3); 335 s (2,3); 355 s (1,8); 370(1,3) |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*(Bảng 3.13- tiếp theo)*

| | |
|---|---|
|  | 235(3,8); 295(3,5) |
|  | 234(4,6); 245(4,4); 257(4,3); 293(4,2); 324(3,5); 337(3,5) |
|  | 250(5,4); 344(3,9); 355(4,0); 385 s (3,5) |
| | (*) s - vai cong |

## 3.4. Phổ tử ngoại và khả kiến của các chất vô cơ

Các ion vô cơ cho các dải hấp thụ trong vùng tử ngoại và khả kiến do các bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ và $n \rightarrow \pi^*$ như bảng 3.14.

***Bảng 3.14** Cực đại hấp thụ của một số ion vô cơ.*

| Anion | $\lambda_{max}(\pi \rightarrow \pi^*)(\varepsilon)$ | $\lambda_{max}(n \rightarrow \sigma^*)(\varepsilon)$ | $\lambda_{max}(n \rightarrow \pi^*)(\varepsilon)$ |
|---|---|---|---|
| $NO_3^-$ | 194(8800) | 313(7) | |
| $CO_3^{2-}$ | 217 | | |
| $NO_2^-$ | 280 | 360 | |
| $ClO_2^-$ | 190(10000) | 260(150) | |
| $S_2O_3^{2-}$ | 220(4000) | | |
| $MnO_4^-$ | | 520, 545 | |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | | 440 | |
| OH | | | 187(5000) |
| Cl | | | 181(10000) |
| Br | | | 190(11000) |
| | | | 194(12600) |
| I | | | 226(12000) |

Các ion kim loại chuyển tiếp như Mn, Fe, Co, Ni và Cu chứa obitan d cho dải hấp thụ đặc trưng trong vùng khả kiến có đặc điểm là các dải hấp thụ thường rộng *(xem hình 3.17)*.

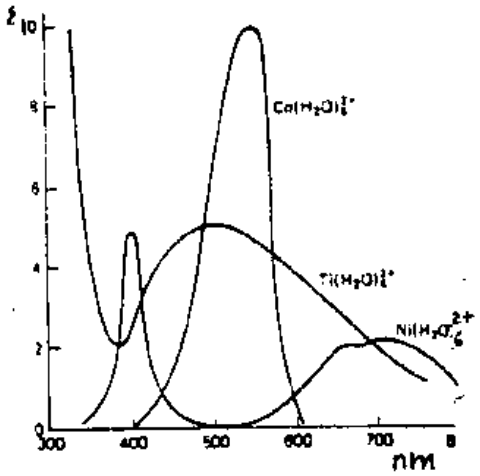
Nguyên nhân của sự xuất hiện vạch rộng là do obitan d nằm gần phía ngoài, dễ bị tác động bởi các yếu tố bên ngoài như ảnh hưởng của dung môi.

Ngược lại, các ion lantanit (La, Ce, Pr, Nd) và actinit (Ac, Th, Pa, U) chứa obitan f cho hấp thụ vùng tử ngoại và khả kiến với dải hẹp do obitan f nằm ở phía trong, ít bị ảnh hưởng tác động của dung môi *(xem hình 3.18)*.

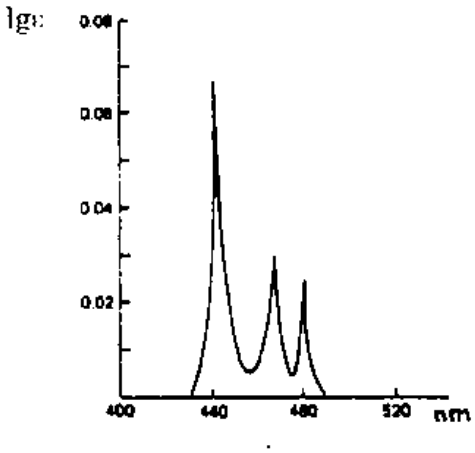
Bước chuyển electron của ion kim loại chuyển tiếp do sự thay đổi mức năng lượng của obitan d, còn bước chuyển electron của họ lantanit và actinit do sự thay đổi mức năng lượng của obitan f. Sự thay đổi các mức năng lượng này có thể được giải thích dựa trên lí thuyết trường tinh thể.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 3.17 Phổ hấp thụ của một số ion kim loại chuyển tiếp.*




*Hình 3.18 Phổ hấp thụ của praseodim clorua.*

Đối với các phức của các ion kim loại chuyển tiếp thì các phối tử cũng ảnh hưởng đến vị trí hấp thụ cực đại. Theo thuyết trường tinh thể thì cường độ trường phối tử của các phối tử tăng lên theo chiều:

$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < SCN^- < NH_3 <$ etilendiamin (en) $< NO_2^- < CN^-$

Theo chiều tăng cường độ trường phối tử này thì cực đại hấp thụ của các phức ion kim loại chuyển tiếp lại chuyển dịch về phía sóng ngắn *(xem bảng 3.15)*.

***Bảng 3.15** Hiệu ứng trường phối tử đến cực đại hấp thụ.*

| Ion trung tâm | $\lambda_{max}$ (nm) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Chiều tăng của cường độ trường phối tử → | | | | |
| | $6Cl^-$ | $6H_2O$ | $6NH_3$ | 3en | $6CN^-$ |
| Cr(III) | 736 | 573 | 462 | 456 | 380 |
| Co(III) | - | 538 | 435 | 428 | 294 |
| Co(II) | - | 1345 | 980 | 909 | - |
| Ni(II) | 1370 | 1279 | 925 | 863 | - |
| Cu(II) | - | 794 | 663 | 610 | - |

(en= etilenđiamin)

## 3.5. Ứng dụng của phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến

Phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến có ý nghĩa quan trọng trong lĩnh vực phân tích định tính, phân tích cấu trúc phân tử và phân tích định lượng. Nguyên tắc của phương pháp phân tích định lượng là dựa vào mối quan hệ giữa mật độ quang và nồng độ dung dịch theo định luật Lambert-Beer như đã trình bày ở chương "Phương pháp phổ hồng ngoại". Ưu điểm


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

của phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến trong phân tích định lượng là có độ nhạy cao, có thể phát hiện được một lượng nhỏ chất hữu cơ hoặc ion vô cơ trong dung dịch (đến $10^{-5}$ M); sai số tương đối nhỏ (chỉ 1 đến 3%).

Ngoài ra, nó cũng được sử dụng để xác định hằng số cân bằng, hằng số phân li và nghiên cứu động học phản ứng.

Ví dụ, phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến được dùng để xác định pK của axit loại trung bình như hợp chất 2,4-đinitrophenol.

Phương trình cân bằng phân li của axit như sau:

$$\text{axit} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \text{anion}$$

Mật độ quang tổng số $D_t$ có thể viết:

$$D_t = d(\varepsilon_S[S] + \varepsilon_A[A^-]) = d.\varepsilon.C$$

ở đây s là axit, A là anion, $\varepsilon_S$ và $\varepsilon_A$ là hệ số tương ứng với dạng axit và anion trong dung dịch. Vì nồng độ $C=([S]+[A^-])$ nên có thể biến đổi phương trình trên thành:

$$\varepsilon_S[S] + \varepsilon_A[A^-] = \varepsilon([S] + [A^-]) = \varepsilon[S] + \varepsilon[A^-]$$

$$\varepsilon_S[S] - \varepsilon[S] = \varepsilon[A^-] - \varepsilon_A[A^-]$$

hay:

$$[S](\varepsilon_S - \varepsilon) = [A^-](\varepsilon - \varepsilon_A)$$

$$\frac{[S]}{[A^-]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_S - \varepsilon} \qquad (\varepsilon_S \neq \varepsilon)$$

$\varepsilon_S$ và $\varepsilon_A$ có thể tính được từ sự hấp thụ của dung dịch pha loãng trong môi trường axit mạnh hay kiềm mạnh, khi đó nồng độ A và S nhỏ. Để xác định $\varepsilon$, người ta đo trong dung dịch có giá trị pH nằm trong khoảng giữa môi trường axit và kiềm nhờ hỗn hợp đệm. Trên hình 3.19 chỉ ra đồ thị đường cong hấp thụ của 2,4-đinitrophenol dưới các điều kiện khác nhau. Các đường cong hấp thụ cắt nhau ở một điểm, tại đó giá trị của $\varepsilon$ tương ứng với S và A bằng nhau. Như đã biết, giá trị pH của dung dịch đệm được tính theo phương trình:

$$pK = -\log\frac{[H_3O^+][A^-]}{[S]}$$

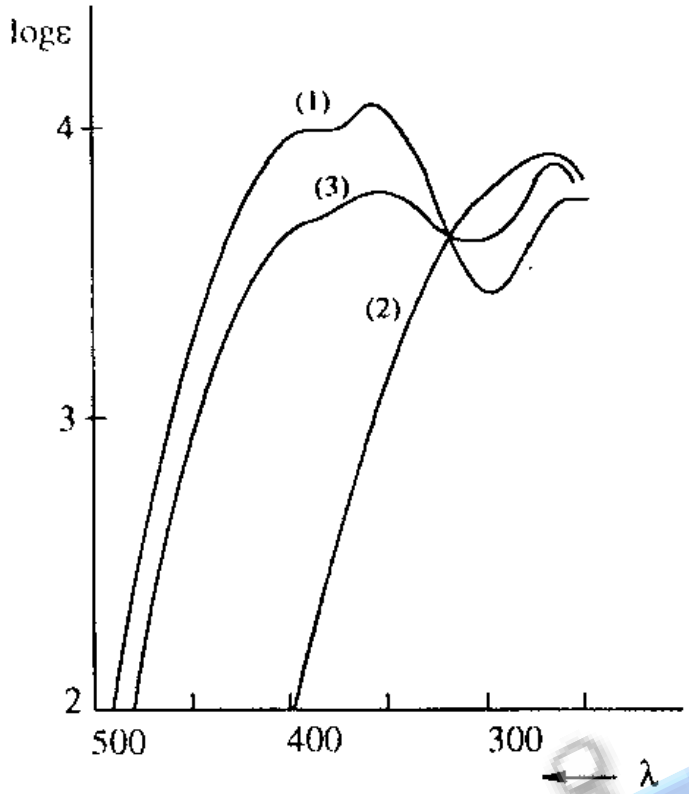
$$pK = pH + \log\frac{[S]}{[A^-]}$$

$$pK = pH + \log\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_S - \varepsilon}$$

Từ phương trình trên tính được giá trị pK. Hợp chất 2,4-đinitrophenol có $pK = 4,10 \pm 0,04$.



https://tieulun.hopto.org




***Hình 3.19*** *Đường cong hấp thụ của 2,4-đinitrophenol: (1) trong dung dịch kiềm 0,1M; (2) trong dung dịch axit 0,1M; (3) trong dung dịch đệm pH=4,02.*

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Chương 4

# PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN VÀ PHỔ CỘNG HƯỞNG SPIN ELECTRON

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân, viết tắt là NMR (Nuclear Magnetic Resonance), là phương pháp phân tích hiện đại, hiện nay được sử dụng rộng rãi trong hóa học.

## 4.1. Cơ sở vật lí

### *4.1.1. Tính chất từ của hạt nhân*

Các hạt nhân nguyên tử tích điện dương, tự quay quanh mình nó sinh ra một dòng điện vòng. Dòng điện này tạo ra một từ trường có momen từ $\vec{\mu}$. Mặt khác, khi hạt nhân quay cũng sinh ra một momen quay được gọi là momen spin hạt nhân $\vec{P}$. Chúng có quan hệ với nhau qua biểu thức:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{P} \qquad (4.1)$$

ở đây, $\gamma$ là hằng số từ hồi chuyển (gyromagnetic) đặc trưng cho mỗi hạt nhân. Hạt nhân của mỗi đồng vị được đặc trưng bởi số lượng tử spin I có liên quan với momen từ và spin hạt nhân theo các biểu thức sau:

$$P = \sqrt{I(I+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad (4.2)$$

$$\mu = \sqrt{I(I+1)}\,\frac{h}{2\pi}\gamma \qquad (4.3)$$

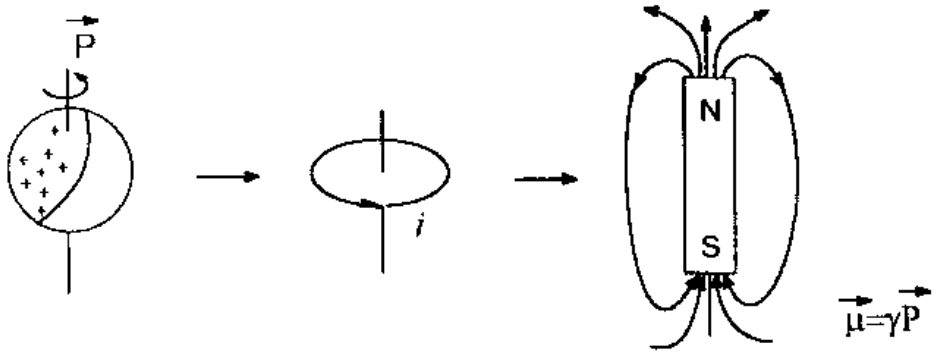
P và $\mu$ là modun của các vectơ $\vec{P}$ và $\vec{\mu}$ tương ứng. I có giá trị bằng $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$... tùy theo số khối và số thứ tự của nguyên tử.

***Bảng 4.1** Tính chất từ của một số hạt nhân nguyên tử.*

| Hạt nhân từ | Spin hạt nhân | hằng số từ hồi chuyển, $10^7$ rad.T$^{-1}$.s$^{-1}$ | Tần số cộng hưởng | Tỉ lệ tự nhiên (%) | Khả năng phát hiện ($^{13}$C=1) |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{1}$H | 1/2 | 26,751 | 100,000 | 99,98 | $5,67.10^{3}$ |
| $^{2}$H | 1 | 4,106 | 15,351 | 0,02 | $8,58.10^{-3}$ |
| $^{7}$Li | 3/2 | 10,396 | 38,864 | 92,57 | $1,54.10^{3}$ |
| $^{11}$B | 3/2 | 8,583 | 32,084 | 81,17 | $7,61.10^{2}$ |
| $^{13}$C | 1/2 | 6,726 | 25,145 | 1,11 | 1 |
| $^{14}$N | 1 | 1,932 | 7,224 | 99,64 | 5,74 |
| $^{15}$N | 1/2 | -2,711 | 10,137 | 0,36 | $2,16.10^{-3}$ |
| $^{17}$O | 5/2 | -3,627 | 13,557 | 0,04 | $6,14.10^{-2}$ |
| $^{19}$F | 1/2 | 25,167 | 94,094 | 100,00 | $4,73.10^{3}$ |
| $^{29}$Si | 1/2 | -5,314 | 19,867 | 4,70 | 2,09 |
| $^{31}$P | 1/2 | 10,829 | 40,481 | 100,00 | $3,77.10^{2}$ |
| $^{119}$Sn | 1/2 | -9,971 | 37,291 | 8,58 | 25,2 |
| $^{195}$Pt | 1/2 | 5,571 | 21,414 | 33,80 | 19,1 |



https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.1 Sơ đồ momen spin hạt nhân và momen từ.*

### *4.1.2. Tính chất của hạt nhân từ trong từ trường ngoài*

Các hạt nhân có I≠0 được gọi là các hạt nhân từ. Khi đặt hạt nhân từ vào trong từ trường ngoài có cường độ từ trường $B_0$ thì các momen từ hạt nhân sẽ xoay theo hướng đường sức của từ trường ngoài. Sự xoay hướng này của các momen từ không phải là bất kì mà chỉ có một số vị trí nhất định trong không gian, gọi là sự lượng tử hoá. Điều kiện lượng tử hoá được đặc trưng bằng số lượng tử từ m. Số lượng tử từ m chỉ có giá trị -I,-I+1,+I,...

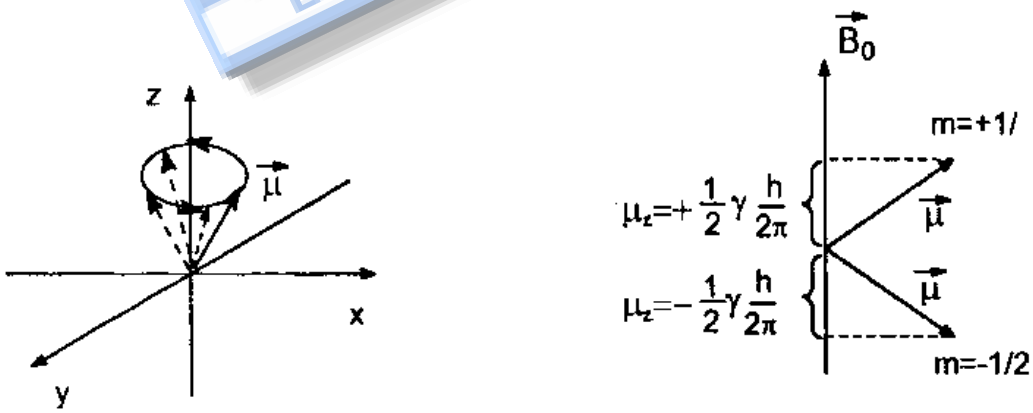
Đối với các hạt nhân $^1H$, $^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$ có I=½ thì m chỉ có hai giá trị là +I/2 và -I/2. Nếu gọi $\mu_z$ là hình chiếu của vectơ $\vec{\mu}$ trên trục z thì:

$$\mu_z = m\frac{h}{2\pi}\gamma \qquad (4.4)$$

vì $^1H$, $^{13}C$ có m=±½ nên chúng chỉ có hai khả năng xoay hướng trong từ trường ngoài ứng với:

$$m = -\tfrac{1}{2} \qquad \mu_z = -\frac{1}{2}.\frac{h}{2\pi}\gamma \qquad (4.5)$$

$$m = +\tfrac{1}{2} \qquad \mu_z = +\frac{1}{2}.\frac{h}{2\pi}\gamma \qquad (4.6)$$




*Hình 4.2 Khả năng định hướng của momen từ $\vec{\mu}$ trong từ trường ngoài.*

Năng lượng của hạt nhân từ trong từ trường ngoài là:

$$E=-\mu_z.B_0 \qquad (4.7)$$

Tùy thuộc vào sự định hướng đó, hạt nhân sẽ chiếm hai mức năng lượng khác nhau. Một

Kết nối
Blog cộng nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

số hạt nhân có momen từ xoay theo chiều của từ trường (ứng với m=+½) chiếm mức năng lượng thấp:

$$E_1 = -\left(+\frac{1}{2}\right).\frac{h}{2\pi}\gamma B_0 = -\frac{1}{2}.\frac{h}{2\pi}\gamma B_0 \qquad (4.8a)$$

Một số hạt nhân khác có momen từ xoay ngược chiều với từ trường ngoài (ứng với m=-½) chiếm mức năng lượng cao:

$$E_2 = -\left(-\frac{1}{2}\right).\frac{h}{2\pi}\gamma B_0 = +\frac{1}{2}.\frac{h}{2\pi}\gamma B_0 \qquad (4.8b)$$

Hiệu số giữa hai mức năng lượng là:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h}{2\pi}\gamma B_0 = h\nu_0 \qquad (4.9)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0 \qquad (4.10)$$

Tỉ lệ giữa các hạt nhân chiếm mức năng lượng cao và mức năng lượng thấp tuân theo sự phân bố Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E/kT} \qquad (4.11)$$

$N_1$ là số hạt nhân chiếm mức năng lượng thấp, $N_2$ là số hạt nhân chiếm mức năng lượng cao, T là nhiệt độ tuyệt đối. Ở nhiệt độ nhất định thì tỉ số giữa các hạt nằm ở hai mức năng lượng khác nhau có một giá trị nhất định. Thường tỉ số này nhỏ hơn 1. Đối với proton $^1H$ ở 20°C, cường độ từ trường $B_0$=23500 Gaus thì $\Delta E=6,6x10^{-9}$ erg hay 0,04 J/mol và $N_1/N_2=0,99984$.

### *4.1.3. Điều kiện cộng hưởng*

Trong từ trường ngoài, các hạt nhân nằm ở trạng thái cân bằng động. Nếu muốn phá trạng thái cân bằng động này cần phải cung cấp năng lượng từ ngoài vào. Các hạt nhân nằm ở mức năng lượng thấp sẽ hấp thụ năng lượng nhảy lên mức năng lượng cao, nhưng chỉ trong một khoảng thời gian ngắn thì một số hạt nhân có mức năng lượng cao lại bức xạ năng lượng nhảy xuống mức năng lượng thấp tạo ra một cân bằng động mới, khoảng thời gian trên gọi là thời gian phục hồi spin-spin (spin-spin relaxation), năng lượng cần thiết cung cấp cho quá trình trên đúng bằng $\Delta E$ và được gọi là năng lượng cộng hưởng từ nhân. Giá trị $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0$ được gọi là tần số cộng hưởng từ.

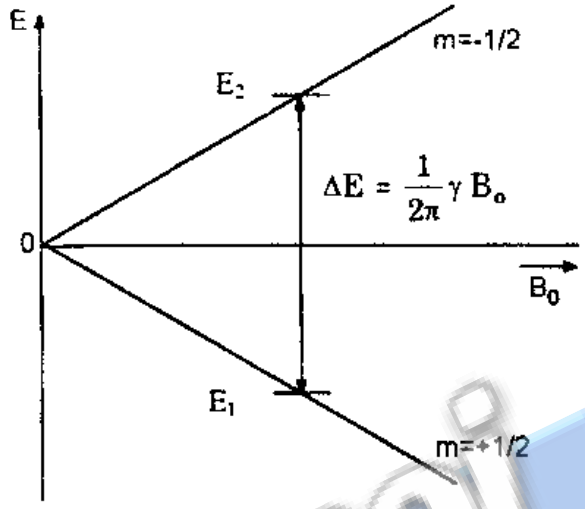
Từ phương trình (4.11) thấy rằng các hạt nhân có hằng số từ hồi chuyển $\gamma$ khác nhau, cho nên khi đặt trong cùng một từ trường ngoài $B_0$ chúng sẽ có giá trị $\nu_0$ khác nhau, hoặc đối với một loạt hạt nhân khi đặt trong từ trường ngoài khác nhau chúng sẽ có tần số cộng hưởng khác nhau *(bảng 4.2)*.



https://tieulun.hopto.org

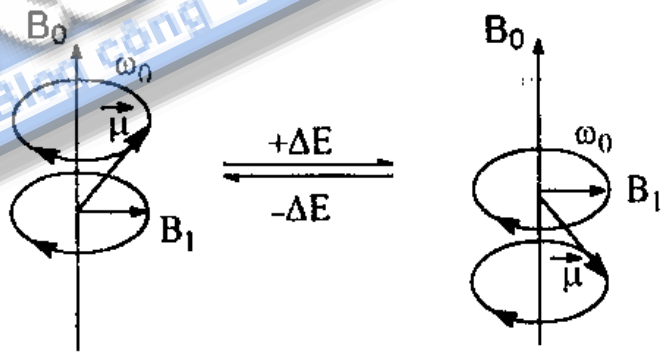
*Bảng 4.2 Tần số cộng hưởng của một số hạt nhân.*

| Hạt nhân từ | Từ trường $B_0$ (G) | Hằng số γ ($10^7$rad. $T^{-1}S^{-1}$) | tần số cộng hưởng $\nu_0$ (MHz) |
|---|---|---|---|
| $^1H$ | 10000 | 26,75 | 42,5759 |
| | 23487 | | 100,00 |
| $^{13}C$ | 23487 | 6,726 | 25,145 |
| $^{19}F$ | 23487 | 25,167 | 94,094 |
| $^{31}P$ | 23487 | 10,829 | 40,481 |




*Hình 4.3 Sơ đồ phân bố mức năng lượng của hạt nhân có I=½ trong từ trường ngoài.*

Để cung cấp năng lượng cho các hạt nhân, người ta thực hiện bằng cách tác động một từ trường biến đổi $B_1$ có hướng vuông góc với từ trường $B_0$ và quay với tốc độ quay của momen từ $\vec{\mu}$ cùng tốc độ quay $\omega_0$. Chính từ trường $B_1$ sẽ gây ra sự cộng hưởng của các hạt nhân từ.




*Hình 4.4 Tác dụng của từ trường $B_1$ lên hạt nhân.*

### *4.1.4. Hiệu ứng hồi phục spin-spin*

Sự hồi phục spin-spin có thể thực hiện theo hai cơ chế gọi là hồi phục spin mạng lưới và hồi phục spin-spin.

Hồi phục spin mạng lưới hay còn gọi là hồi phục dọc được thực hiện do các hạt nhân nằm ở mức năng lượng cao truyền năng lượng sang các phân tử xung quanh (mạng lưới phân tử) để trở về trạng thái năng lượng thấp. Hiệu ứng hồi phục này được đặc trưng bằng hằng số thời gian $T_1$ (gọi là thời gian hồi phục dọc).



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Hồi phục spin-spin hay còn gọi là hồi phục ngang là do có sự chuyển năng lượng từ hạt nhân này sang hạt nhân khác, năng lượng không mất đi nhưng trải rộng ra trong số hạt nhân, làm mất tín hiệu đi và mở rộng vân phổ. Đặc trưng cho hiệu ứng này là hằng số thời gian $T_2$ (gọi là thời gian hồi phục ngang).

Nghịch đảo của thời gian $T_1$ và $T_2$ là hằng số tốc độ $R_1$ và $R_2$:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \qquad \text{và} \qquad R_2 = \frac{1}{T_2}$$

Thời gian $T_2$ được xác định cho bề rộng vân phổ. Theo nguyên lí bất định thì: $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2}$

với $\Delta\nu$ là bề rộng vân phổ. Theo phương trình trên, khi $T_2$ nhỏ thì $\Delta\nu$ lớn, vì thế các chất rắn có $T_2$ nhỏ nên vân phổ rộng, còn các chất lỏng có $T_2$ lớn hơn nên vân phổ hẹp.

## 4.2. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân

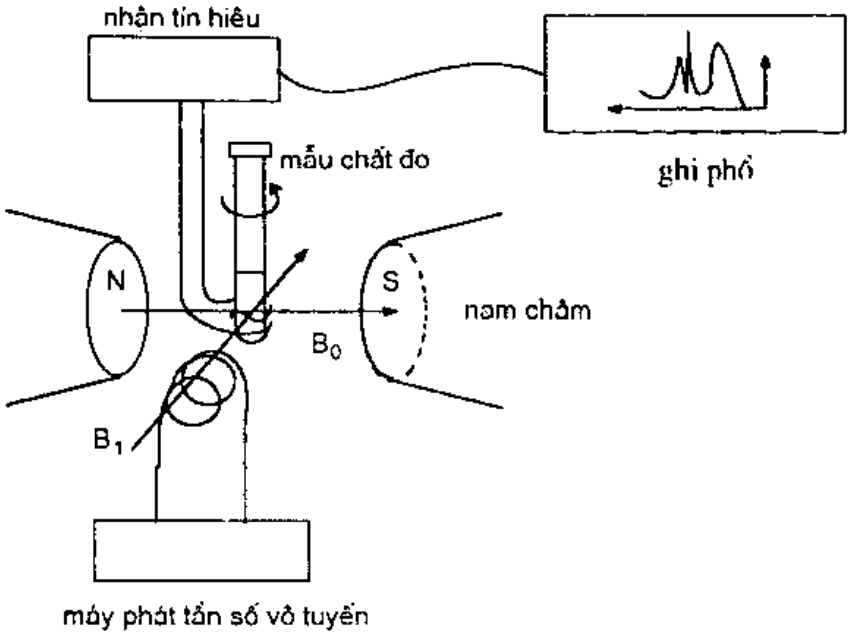
Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân có hai loại: phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân liên tục và phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân xung Fourier.

### Sơ đồ cấu tạo:

***1- Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân sóng liên tục***

Bộ phận chính của phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân là một nam châm điện hay nam châm siêu dẫn có từ trường $B_0$ đồng nhất , một bộ phận phát tần số vô tuyến để tạo từ trường $B_1$ và một cuộn từ cảm để nhận tín hiệu. Mẫu được đặt trong một ống thủy tinh dài 20 cm có đường kính 5 mm và quay liên tục để từ trường tác động đồng nhất vào mọi chỗ của mẫu *(hình 4.5)*. Từ trường $B_1$ được phát liên tục nên thiết bị này được gọi là phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân sóng liên tục. Phổ kí nhận được là đường cong của hàm số phụ thuộc vào tần số f(ν).

Mẫu ghi ở dạng dung dịch. Dung môi thường dùng là những chất không chứa hạt nhân từ proton như $CCl_4$, $CDCl_3$, $D_2O$, $CD_3OD$, $CD_3COCD_3$, $C_6D_6$, $d_6$-DMSO...Người ta dùng tetrametylsilan (TMS) $(CH_3)_4Si$ để làm chất chuẩn.




***Hình 4.5** Sơ đồ phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân sóng liên tục.*



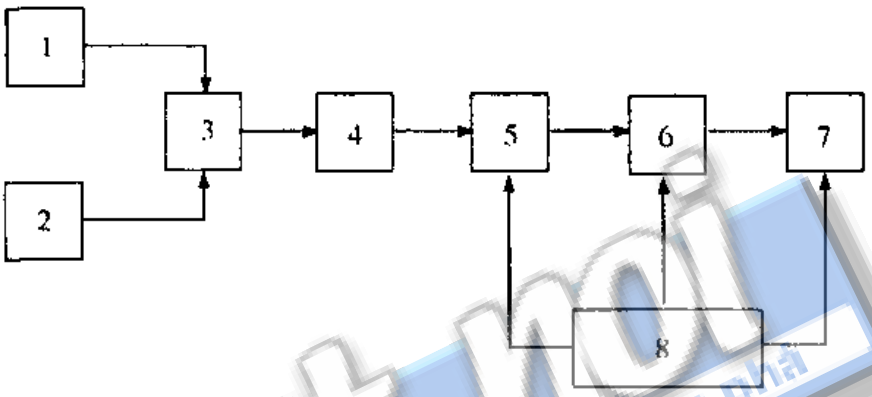
https://tieulun.hopto.org

*2- Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân biến đổi Fourier*

Phổ kế loại này có từ trường $B_1$ tác dụng không liên tục lên hạt nhân nguyên tử được đặt trong từ trường $B_0$. Tín hiệu cao tần được điều phức bằng các xung vuông và hẹp. Sau các xung $\pi/2$ và $\pi$ nhận được tín hiệu cảm ứng tự do (FID). Phổ kí nhận được dưới dạng đường cong của hàm số phụ thuộc thời gian f(t). Trên phổ kí đo được thời gian phục hồi ngang $T_2$ và thời gian phục hồi dọc $T_1$.

Ở trên đã biết phổ kí của phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân liên tục nhận được đường cong của hàm số phụ thuộc vào tần số f(v). Bản chất của hai hàm f(t) và f(v) là như nhau và có thể biến đổi cho nhau. Từ nguyên lí này người ta đã xây dựng phổ kế biến đổi Fourier.

Ưu điểm của phổ kế biến đổi Fourier là có độ nhạy cao, có tỉ số tín hiệu/nhiễu (S/N) lớn và có thể thu được nhiều thông số từ phổ kí. Trên hình 4.6 chỉ ra sơ đồ phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân Fourier.




***Hình 4.6** Sơ đồ phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân biến đổi Fourier:*

*1-máy phát tín hiệu cao tần*
*2-tạo dãy xung theo các chương trình định sẵn*
*3-điều phức biên độ cao tần theo xung vuông*
*4-đầu đo tạo từ trường không liên tục*
*5-thu tín hiệu tích lũy ghi các điểm phổ của cảm ứng tự do*
*6-biến đổi Fourier*
*7-ghi phổ f(v)*
*8-máy tính điều hành chương trình xung, tích lũy số liệu, biến đổi Fourier, xử lí, ghi phổ*

## 4.3. Độ chuyển dịch hoá học

### *4.3.1. Định nghĩa*

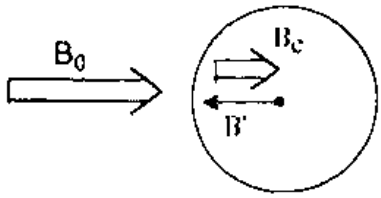
Các hạt nhân nguyên tử được bao quanh bởi một lớp vỏ electron, mà lớp vỏ này cũng sinh ra một từ trường riêng B' nên khi từ trường $B_0$ tác động lên hạt nhân thường bị các từ trường riêng B' triệt tiêu một phần, do đó từ trường thực tác động lên hạt nhân chỉ là $B_e<B_0$. Người ta gọi $B_e$ là từ trường hiệu dụng:

$$B_e=B_0(1-\sigma)$$

$\sigma$ được gọi là hằng số chắn, có giá trị khác nhau đối với mỗi hạt nhân nguyên tử trong phân tử.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 4.7 Sơ đồ tác dụng của $B_0$ lên hạt nhân.*

Khi đặt hai hạt nhân nguyên tử A và B của cùng một nguyên tố vào một từ trường ngoài $B_0$, do hai hằng số chắn $\sigma_A$ và $\sigma_B$ khác nhau nên:

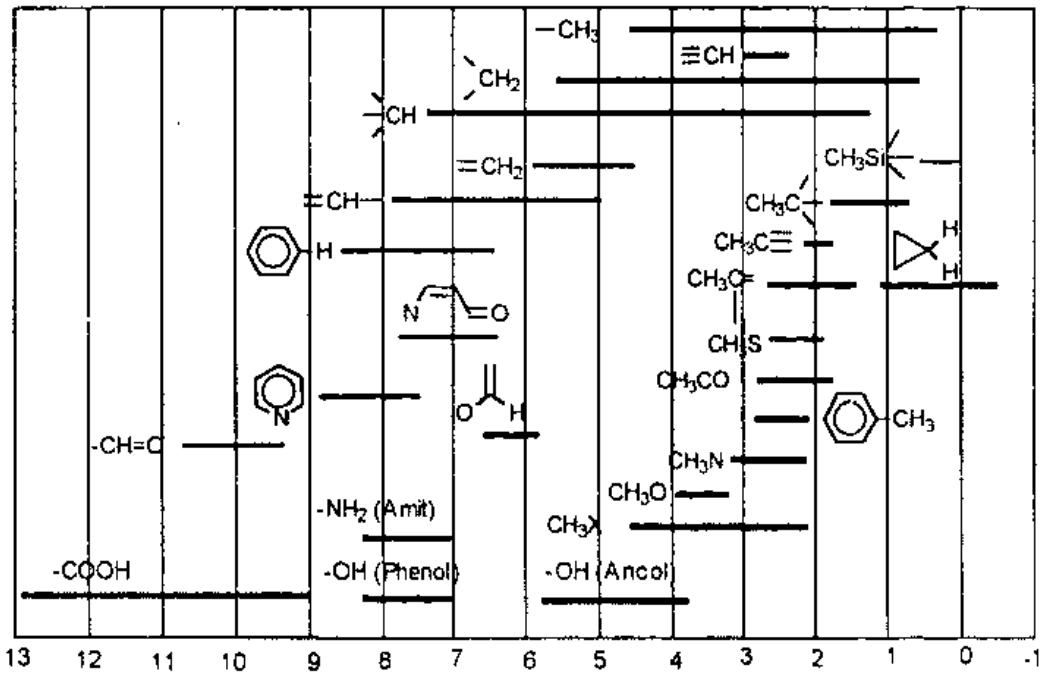
$$\nu_A = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0(1-\sigma_A) \qquad (4.12)$$

$$\nu_B = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0(1-\sigma_B) \qquad (4.13)$$

Hiệu số $\Delta\nu=\nu_A-\nu_B \sim \sigma_B-\sigma_A$. Ta không thể đo trực tiếp được giá trị tuyệt đối hằng số chắn của mỗi hạt nhân, nhưng có thể đo được hiệu trên. Người ta nhận thấy hằng số chắn của hợp chất tetrametylsilan $(CH_3)_4Si$ (TMS) là lớn nhất nên đã dùng nó làm chất chuẩn để đo hiệu:

$$\delta=\sigma^{TMS}-\sigma^{X}$$

ở đây $\sigma^{TMS}$ là hằng số chắn của chất TMS, $\sigma^{X}$ là hằng số chắn của proton của chất cần đo bất kì.




*Hình 4.8- Độ chuyển dịch hoá học phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton.*

Giá trị δ được gọi là độ chuyển dịch hoá học. Từ phương trình 4.12 và 4.13 suy ra:

$$\delta = \frac{\nu_X - \nu_{TMS}}{\nu_0}\frac{(Hz)}{(MHz)} = \frac{\nu_x - \nu_{TMS}}{\nu_o.10^6}\frac{(Hz)}{(Hz)} = a.10^{-6} = a.ppm$$

$\nu_x$ là tần số cộng hưởng của proton (đơn vị Hz), $\nu_0$ là tần số máy đo (đơn vị MHz), δ là đại lượng không có thứ nguyên, người ta kí hiệu $10^{-6}$ là ppm (phần triệu). Giá trị δ không phụ thuộc vào tần số máy đo, trong khi giá trị ν thay đổi theo tần số máy.



https://tieulun.hopto.org

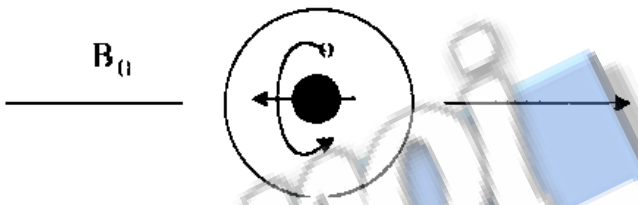
Độ chuyển dịch hoá học của phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1$H-NMR) nằm trong phạm vi từ 0-12 ppm *(hình 4.8)*.

### *4.3.2. Nguyên nhân xuất hiện hằng số chắn*

Hằng số chắn xuất hiện do hai nguyên nhân:

*(1) Hiệu ứng nghịch từ (diamagnetic)*

Các electron bao quanh nguyên tử sinh ra một từ trường riêng, ngược chiều với từ trường ngoài nên làm giảm tác dụng của nó lên hạt nhân nguyên tử. Lớp vỏ electron càng dày đặc thì từ trường riêng ngược chiều với từ trường ngoài càng lớn tức hằng số chắn càng lớn *(hình 4.9)*.




*Hình 4.9 Sơ đồ hiệu ứng nghịch từ.*

Vì vậy các proton nằm trong các nhóm có các nguyên tử hay nhóm nguyên tử gây hiệu ứng -I (Cl, Br, I, $NO_2$,...) sẽ có hằng số chắn nhỏ, trái lại khi có các nhóm nguyên tử gây hiệu ứng +I ($CH_3$, $C_2H_5$,...) có hằng số chắn lớn.

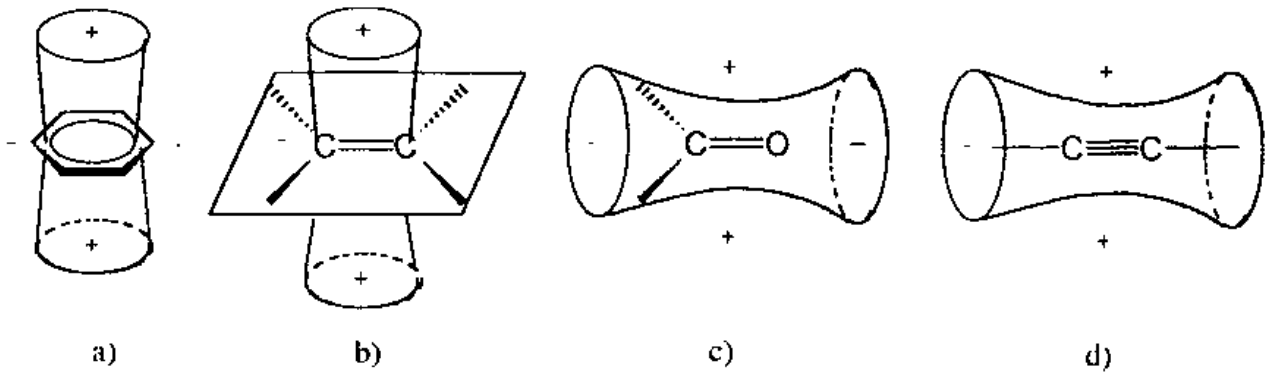
*(2) Hiệu ứng thuận từ (paramagnetic)*

Bao quanh phân tử là lớp vỏ electron, các electron này chuyển động sinh ra một dòng điện vòng, do đó xuất hiện một từ trường riêng có hướng thay đổi ngược hướng hoặc cùng hướng với từ trường ngoài. Tập hợp tất cả các điểm trên các đường sức mà tại đó tiếp tuyến vuông góc với từ trường ngoài sẽ tạo nên một mặt parabon. Phía trong mặt parabon, từ trường tổng hợp nhỏ hơn $B_0$ vì từ trường riêng ngược hướng với từ trường ngoài, còn phía ngoài parabon thì từ trường tổng hợp lớn hơn $B_0$ vì từ trường riêng cùng hướng với từ trường ngoài. Do đó hằng số chắn phía ngoài parabon nhỏ, còn ở phía trong parabon thì hằng số chắn lớn, nghĩa là độ chuyển dịch hoá học của các proton nằm phía ngoài parabon sẽ lớn, còn phía trong sẽ nhỏ. Ví dụ, ở phân tử benzen, nhóm C=O, nối đôi C=C và nối ba C≡C *(hình 4.10)*.

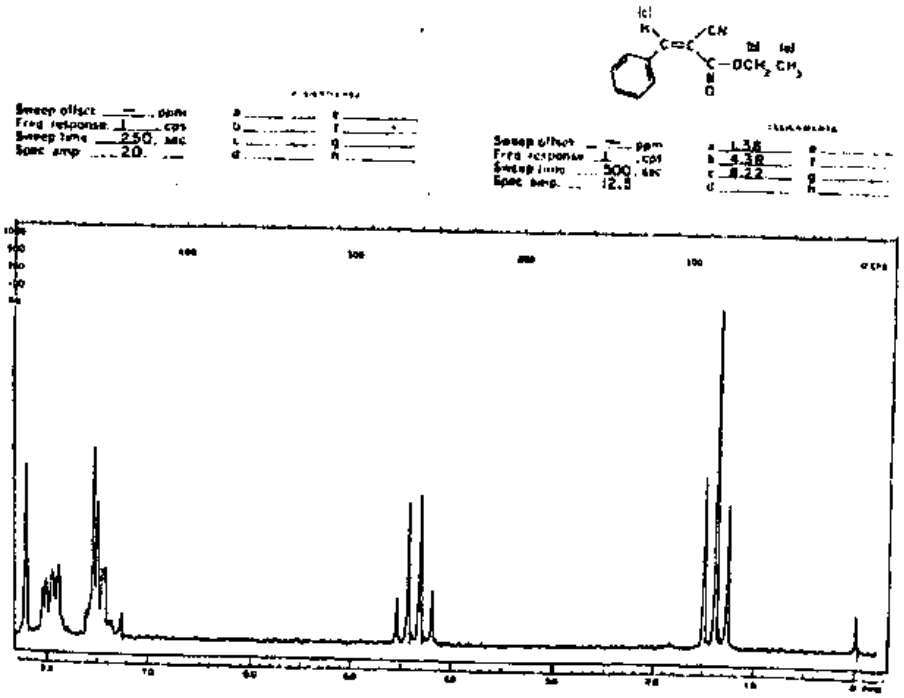
Kết nối
Bách cộng nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 4.10*** *Hiệu ứng thuận từ ở a) benzen; b) nhóm C=C; c) nhóm C=O; d) nhóm C≡C.*

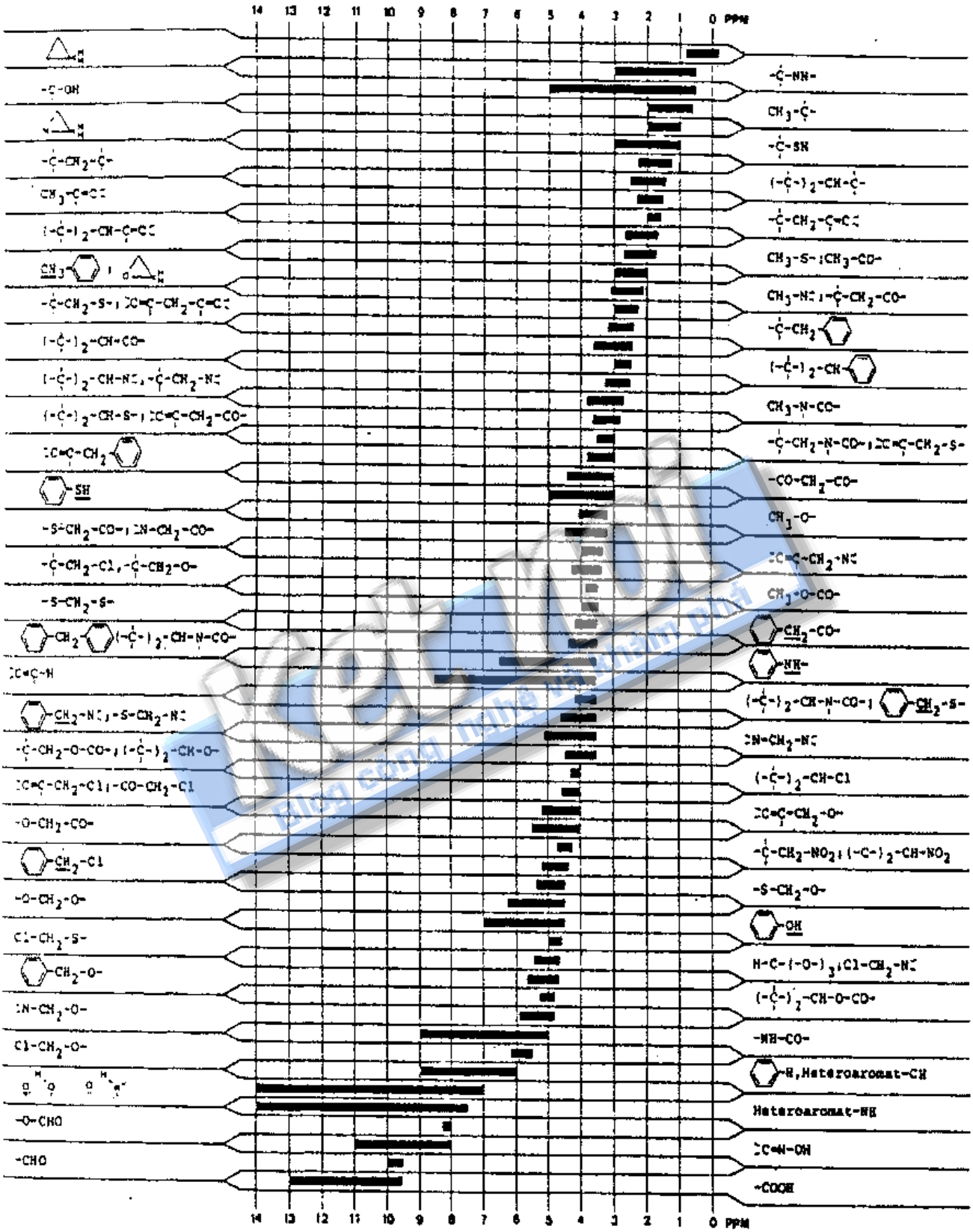


***Hình 4.11*** *Phổ cộng hưởng từ nhân proton.*



https://tieulun.hopto.org

## *Bảng 4.3 Độ chuyển dịch hoá học proton $^1H$.*




Đồng Công Nghệ Thông Tin Bách Khoa



https://tieulun.hopto.org

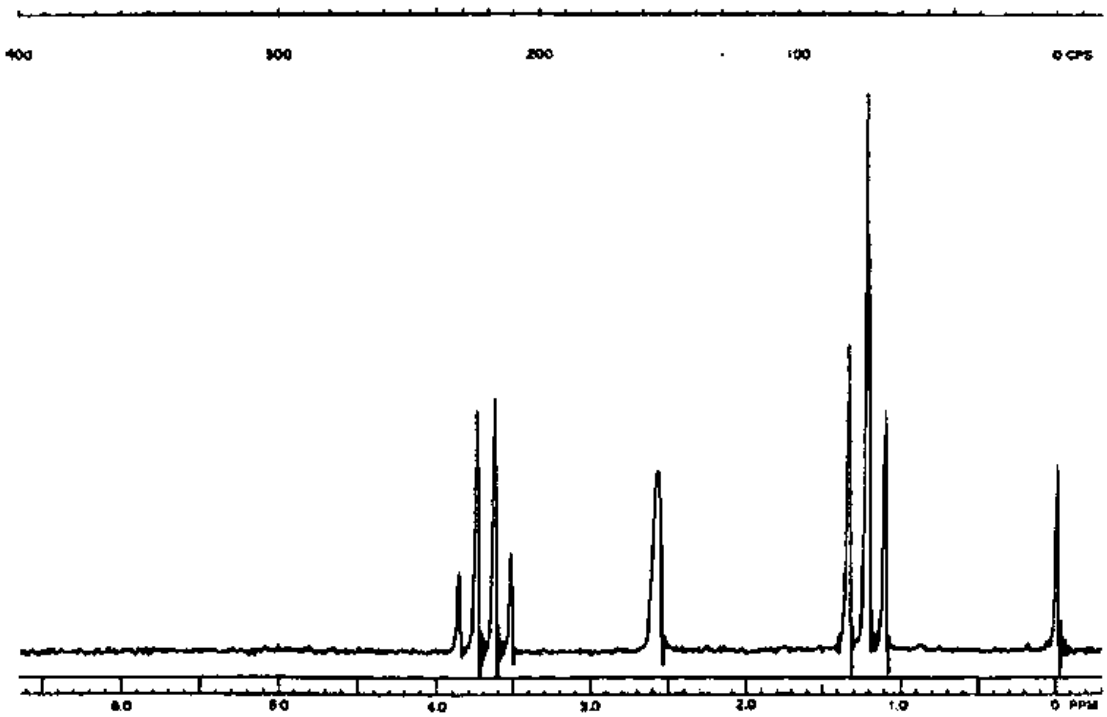
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 4.4. Tương tác spin-spin

### *4.4.1. Hằng số tương tác spin-spin*

Đối với mỗi hạt nhân hoặc một nhóm hạt nhân, người ta nhận được tín hiệu đặc trưng chỉ có một đỉnh nhưng cũng có khi gồm một nhóm 2, 3, 4, 5 đỉnh khác nhau. Ví dụ phổ cộng hưởng từ nhân proton của etanol có các tín hiệu đặc trưng cho nhóm OH ( 1 đỉnh), $CH_2$ (4 đỉnh) và $CH_3$ (3 đỉnh) *(hình 4.12)*.

Nguyên nhân của sự xuất hiện nhiều đỉnh trên là do mỗi hạt nhân có I=½ đã sinh ra hai từ trường riêng. Hai từ trường riêng này tác dụng lên hạt nhân bên cạnh làm phân tách mức năng lượng chính của nó thành hai mức năng lượng khác nhau. Trường hợp 2, 3 hạt nhân cùng tác động từ trường riêng của mình lên cùng một hạt nhân khác thì năng lượng cộng hưởng của hạt nhân đó bị phân tách thành nhiều mức năng lượng khác nhau mà mỗi mức năng lượng cộng hưởng này cho một đỉnh trên phổ cộng hưởng từ nhân proton. Ta hãy xét ví dụ ở phân tử 1,1,2-tricloetan dưới đây:

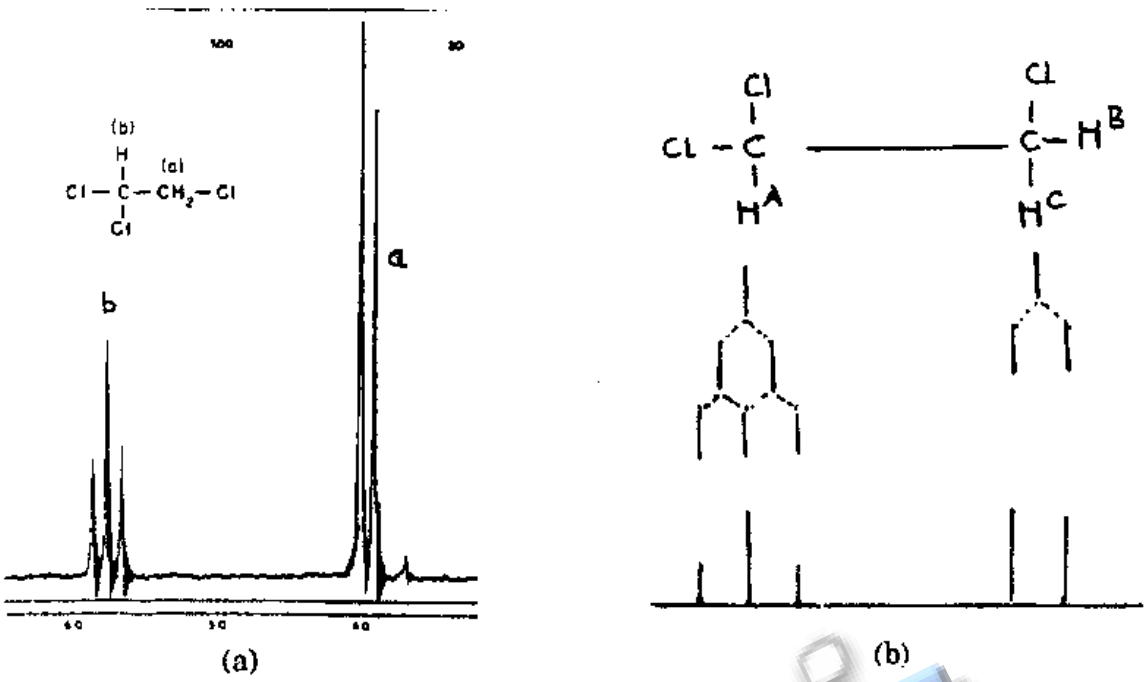



***Hình 4.12*** *Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của $C_2H_5OH$.*

Proton $H_A$ có hai từ trường phụ tác động lên $H_B$ tách ra thành 2 mức năng lượng đồng thời cũng tác động lên $H_C$ làm tách ra 2 mức năng lượng. Vì hai mức năng lượng của $H_B$ và $H_C$ giống nhau nên chúng chập nhau chỉ cho hai tín hiệu cộng hưởng. Đến lượt $H_B$ cũng tác động lên $H_A$ hai từ trường riêng của mình, làm tách ra hai mức năng lượng và $H_C$ cũng vậy, tác động lên $H_A$ hai từ trường riêng làm tách ra thêm hai mức năng lượng của $H_A$ nữa. Như vậy lẽ ra ở $H_A$ sẽ phân tách ra thành 4 mức năng lượng khác nhau, nhưng vì có hai mức năng lượng bằng nhau nên chỉ còn phân tách thành 3 mức năng lượng khác nhau, tức là cho 3 tín hiệu cộng hưởng từ khác nhau.



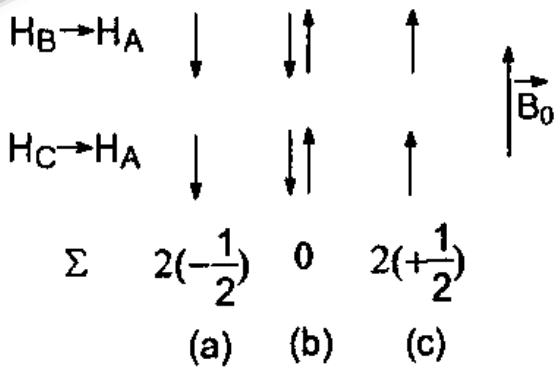
https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.13 Phổ cộng hưởng từ nhân proton (a) và sơ đồ tương tác spin-spin proton (b) của 1,1,2-tricloetan.*

Khoảng cách giữa hai đỉnh liền nhau (tức là hiệu số tần số của hai đỉnh) đo bằng Hz và được gọi là hằng số tương tác spin-spin J.

Trong phổ cộng hưởng từ nhân proton, người ta chú ý đến tương tác giữa các proton cạnh nhau có hằng số $J_{H-H}$, còn trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$, người ta chú ý đến tương tác spin-spin giữa $^{13}C$ và $^{1}H$ có $J_{C-H}$ là chủ yếu.

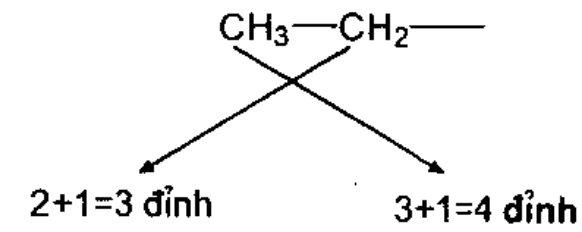


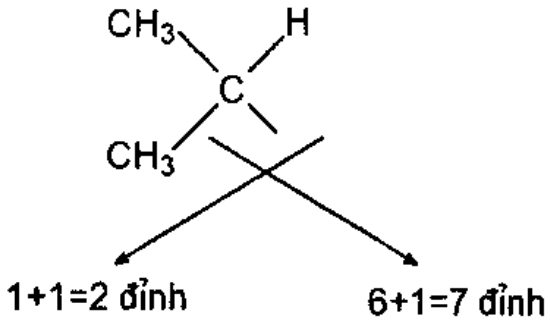

*Hình 4.14 Sơ đồ biểu diễn sự tổ hợp các từ trường riêng $H_B$ và $H_C$ tác động lên hạt nhân $H_A$: a) từ trường riêng ngược chiều với từ trường ngoài; b) từ trường riêng triệt tiêu nhau; c) từ trường riêng cùng chiều với từ trường ngoài có tín hiệu cộng hưởng gấp đôi hai tín hiệu bên cạnh.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Đối với trường hợp đơn giản, số vạch tối đa tính theo số hạt proton của nhóm tương tác bên cạnh. Nếu nhóm tương tác có n hạt nhân thì số vạch tối đa là n+1, ví dụ:

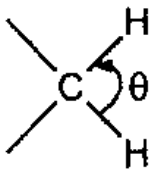


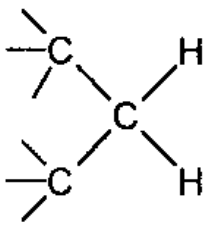

### *4.4.2. Các loại tương tác spin-spin giữa các proton*

#### 4.4.2.1. Tương tác geminal

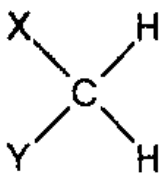
Tương tác giữa các proton ở trên cùng một nguyên tử cacbon:



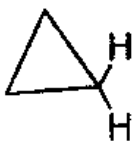

|J|=0-20 Hz (phụ thuộc vào góc θ giữa hai nguyên tử H)



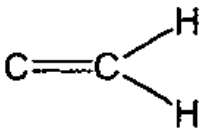

10-14 Hz




0-20 Hz




2-5 Hz



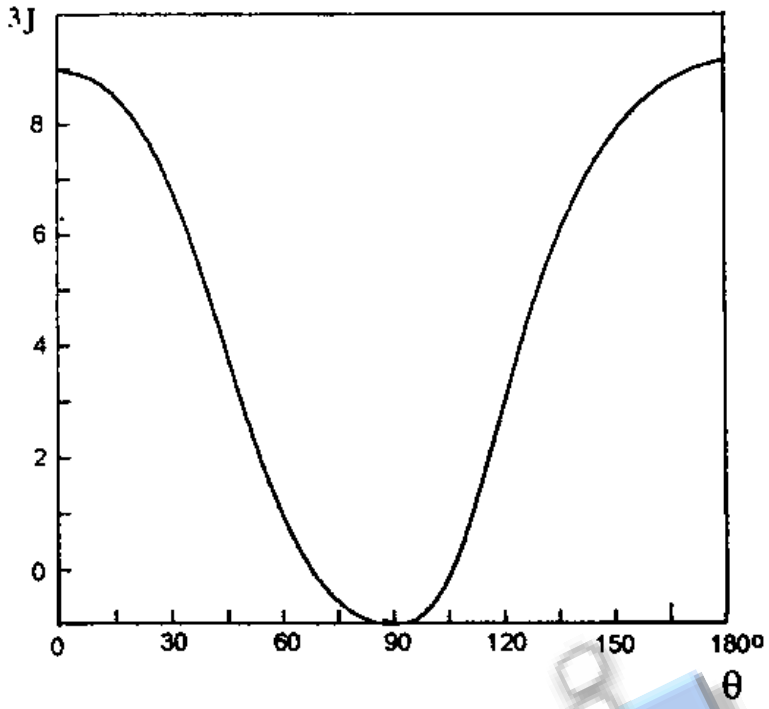

0-4 Hz

#### 4.4.2.2. Tương tác vicinal

Tương tác giữa hai proton ở hai nguyên tử cacbon cạnh nhau, với J=2-9 Hz (phụ thuộc vào góc θ giữa mặt phẳng chứa hai nguyên tử H)

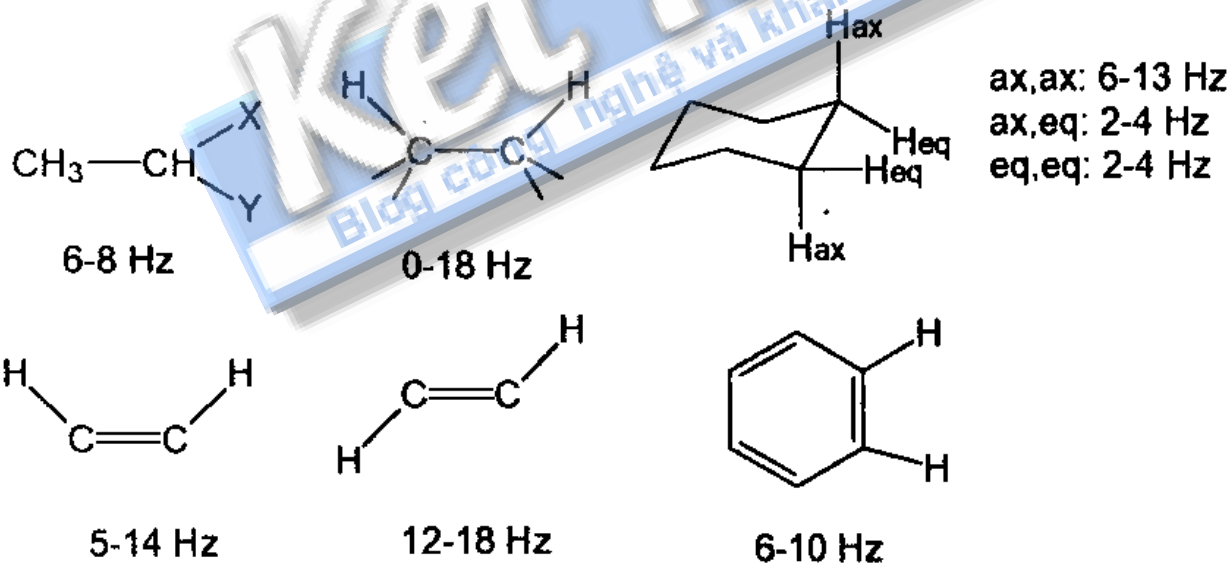


https://tieulun.hopto.org




***Hình 4.15** Sự phụ thuộc của $J_{vic}$ vào góc θ.*

Ví dụ:



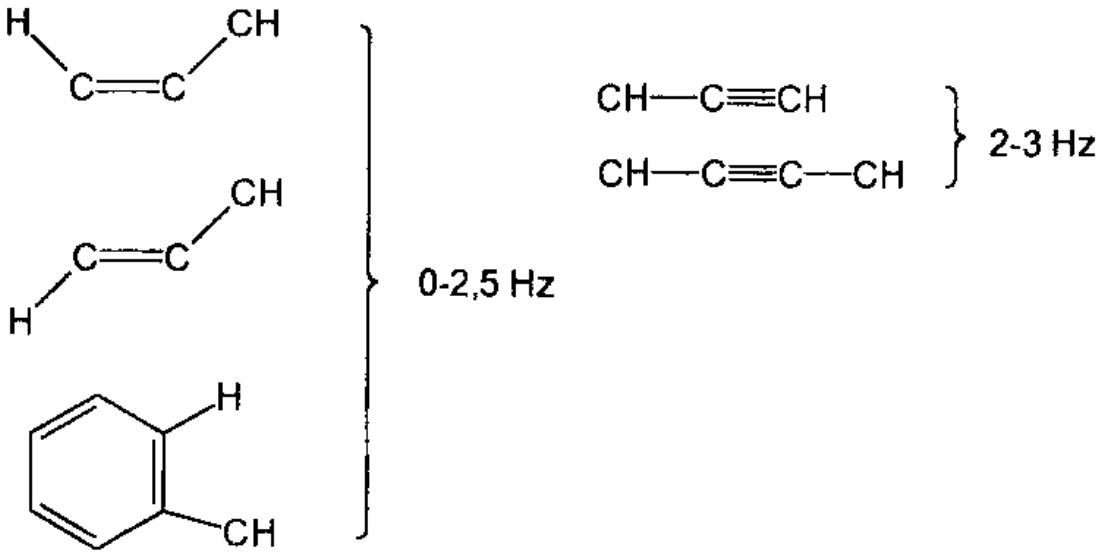

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

**4.4.2.3. Tương tác spin-spin mạch dài**

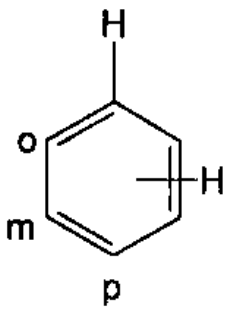
Các proton ở cách nhau 1,2 nguyên tử cacbon có J=0-3 Hz.


https://tieulun.hopto.org

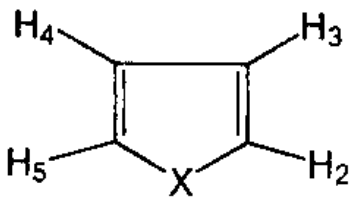
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




**4.4.2.4. Tương tác spin-spin của các proton ở vòng thơm và dị vòng**



| | J |
|---|---|
| o | 7...10 Hz |
| m | 2...3 Hz |
| p | 0...1 Hz |



0,9...4,7 Hz

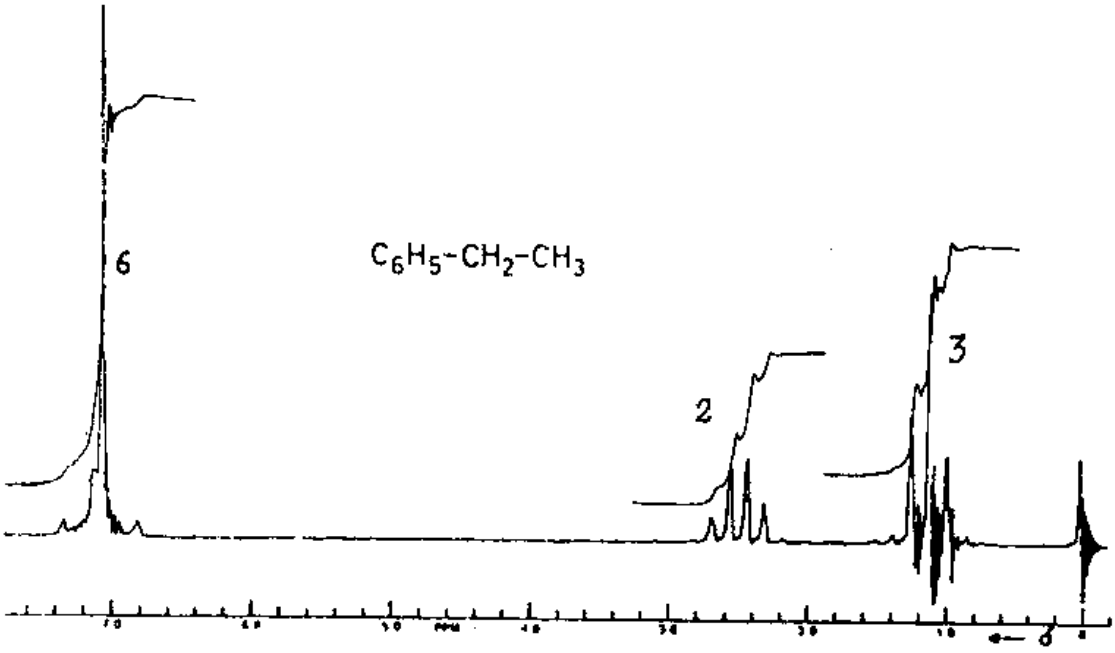
| X | $J_{23}$ | $J_{34}$ | $J_{24}$ | $J_{25}$ |
|---|---|---|---|---|
| O | 2,0 | 3,5 | 0,9 | 1,5 |
| N | 2,7 | 2,1 | 1,3 | - |
| S | 4,7 | 3,4 | 1,0 | 2,9 |

## 4.5. Cường độ vạch phổ

Diện tích giới hạn bởi đường cong phổ tỉ lệ với số proton của mỗi nhóm, nhưng việc đo diện tích này khó chính xác. Người ta sử dụng đường cong tích phân thay thế vì chiều cao bậc thang của nó tỉ lệ với số proton ở mỗi nhóm. Ngoài ra, chiều cao bậc thang còn tỉ lệ với nồng độ chất trong dung dịch, do đó người ta có thể tính được nồng độ chất dựa vào đường chuẩn và chất chuẩn (*hình 4.16*).



https://tieulun.hopto.org




***Hình 4.16** Phổ cộng hưởng từ nhân proton của etylbenzen. Chiều cao bậc thang đường cong tích phân tỉ lệ với số proton ở mỗi nhóm.*

## 4.6. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân Proton

### *4.6.1. Phân loại phổ*

Khi trong phân tử có các nhóm hạt nhân tương tác với nhau, người ta kí hiệu các hạt nhân đó bằng các chữ cái A, B, C,...,M, X. Các hạt nhân có độ chuyển dịch hoá học như nhau gọi là các hạt nhân tương đương và được kí hiệu bằng một loại chữ cái, có chỉ số ở dưới bên phải chữ cái đó để chỉ số hạt tương đương.

Nếu tỉ số $\frac{\nu_A - \nu_B}{J_{AB}} > 1$ thì các hạt nhân được kí hiệu bằng các chữ cái cách xa nhau, như AX, $AX_2$,...còn trường hợp khác được kí hiệu bằng các chữ cái liền nhau như AB,$A_2$B,ABC,...

Trường hợp $\frac{\Delta\nu}{J} > 6$ thì xếp vào phổ bậc 1, còn lại xếp vào phổ bậc cao.

Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân là để tìm các giá trị độ chuyển dịch hoá học và hằng số tương tác J cho mỗi proton.

### *4.6.2. Phân tích phổ bậc 1*

Đối với phổ bậc 1, có thể áp dụng qui tắc số vạch tối đa bằng n+1 (n là số hạt nhân nhóm bên cạnh tương tác) và tỉ lệ chiều cao các đỉnh trong một nhóm tuân theo qui tắc Pascan:

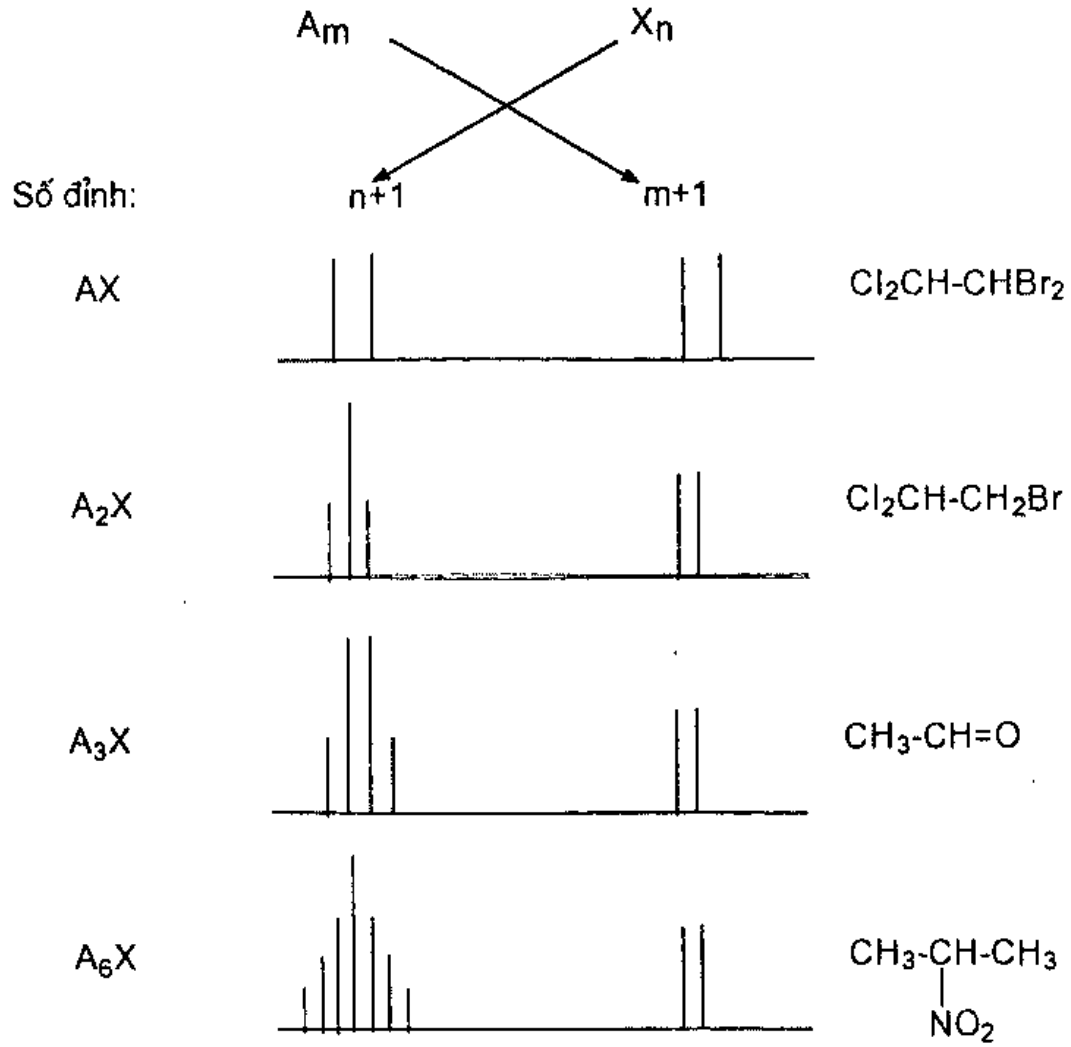
Kết nối
Diễn đàn học thuật và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| Tỉ lệ chiều cao các vạch trong mỗi nhóm | Số vạch trong nhóm có tương tác | |
|---|---|---|
| 1 | 1 | (Singlet) |
| 1 1 | 2 | (Duplet) |
| 1 2 1 | 3 | (Triplet) |
| 1 3 3 1 | 4 | (Quatet) |
| 1 4 6 4 1 | 5 | (Quintet) |
| 1 5 10 10 5 1 | 6 | (Sextet) |

Hệ phổ bậc 1 thường gặp có dạng $A_mX_n$ và $A_mM_nX_y$. Các hệ phổ AX có thể tìm thấy số đỉnh của mỗi nhóm dễ dàng và hằng số tương tác J (khoảng cách giữa hai đỉnh liền nhau), và tần số $\nu_A$ hay $\nu_X$ (điểm giữa hai đỉnh xa nhau nhất trong nhóm). Dưới đây là một số ví dụ *(hình 4.17)*.

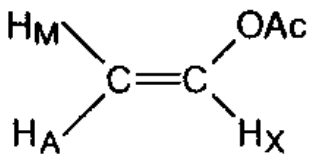



***Hình 4.17** Phổ cộng hưởng từ nhân proton của một số hợp chất.*

Hệ phổ AMX gồm 3 proton không tương đương tương tác với nhau, ví dụ ở hợp chất vinyl axetat:

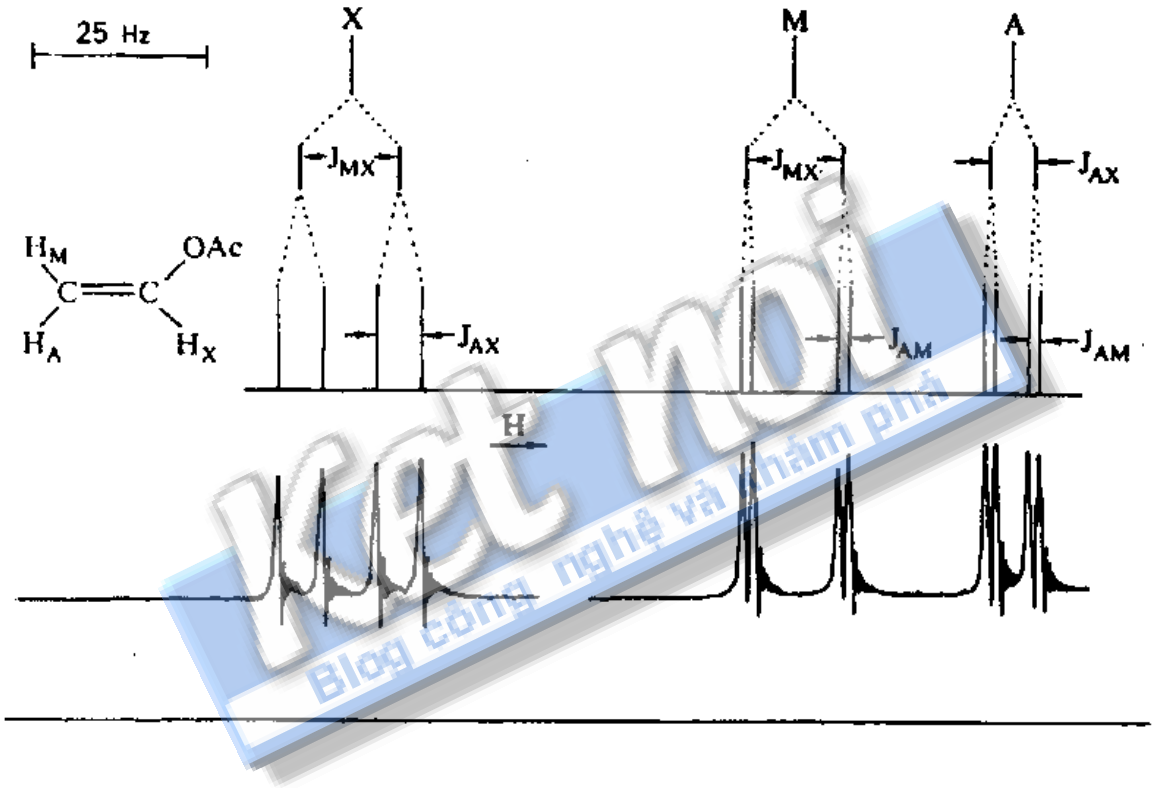


https://tieulun.hopto.org




ta thu được 3 nhóm phổ *(hình 4.18)*.

Trường hợp chung $A_nM_mX_y$ cũng thu được 3 nhóm đỉnh, nhưng số đỉnh ở mỗi nhóm phụ thuộc vào số proton ở nhóm bên cạnh. Ví dụ hợp chất 1-nitropropan $CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$NO_2$ thuộc hệ phổ $A_3M_2X_2$ cho phổ cộng hưởng từ hạt nhân ở hình 4.19 gồm ba nhóm đỉnh.




***Hình 4.18** Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của vinyl axetat.*

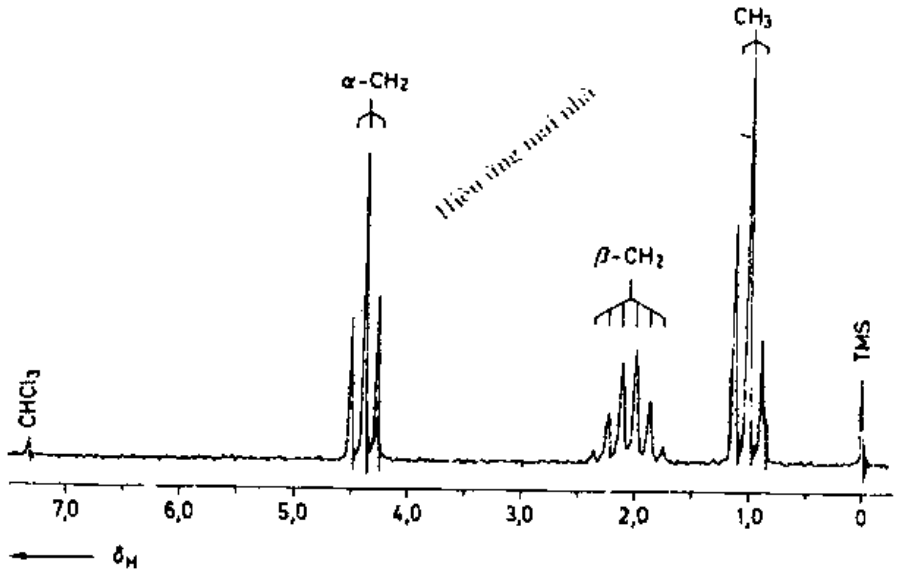
Nhóm $CH_3$ và $CH_2$ ở vị trí 1 đều có 3 đỉnh, nhưng nhóm $CH_2$ ở vị trí 2 có 6 đỉnh (theo lí thuyết là 12 đỉnh). Ngoài ra, nhận thấy rằng cường độ vạch phổ của nhóm $CH_3$và $CH_2$ không tuân theo chính xác tỉ lệ 1:2:1. Các đỉnh nằm về hướng các tín hiệu của nhóm tương tác thì có cường độ lớn hơn. Người ta gọi hiện tượng này là hiệu ứng mái nhà. Do:

$$\frac{\nu_A - \nu_M}{J_{AM}} < \frac{\nu_X - \nu_M}{J_{MX}}$$

nên hiệu ứng mái nhà ở nhóm metyl mạnh hơn nhóm metylen *(xem hình 4.19)*.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 4.19** Phổ cộng hưởng từ nhân proton của 1-nitropropan.*

### *4.6.3. Phổ bậc cao AB và ABX*

Các phổ được xếp vào hệ phổ bậc cao có $\frac{\Delta\nu}{J} < 6$ đơn giản nhất là hệ AB và ABX. Không thể tìm ở đây các thông số δ và J trực tiếp trên phổ như hệ phổ bậc 1 mà phải qua tính toán, ta xét ví dụ phổ cộng hưởng từ nhân proton của 3-brom-2-tert-butoxithiophen *(hình 4.20)* thuộc hệ phổ AB gồm hai cặp nhóm đỉnh, các thông số được tính theo công thức:

$$J_{AB} = (\nu_1 - \nu_2) = (\nu_3 - \nu_4)$$

$$\delta_{AB} = \nu_A - \nu_B = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)}$$

$$\nu_{AB} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) = \frac{1}{2}(\nu_2 + \nu_3)$$

$$\nu_A = \nu_{AB} + \frac{1}{2}\delta_{AB} \quad (Hz)$$

$$\nu_B = \nu_{AB} - \frac{1}{2}\delta_{AB} \quad (Hz)$$

$$\delta_A = \frac{\nu_A}{\nu_o} \quad (ppm)$$

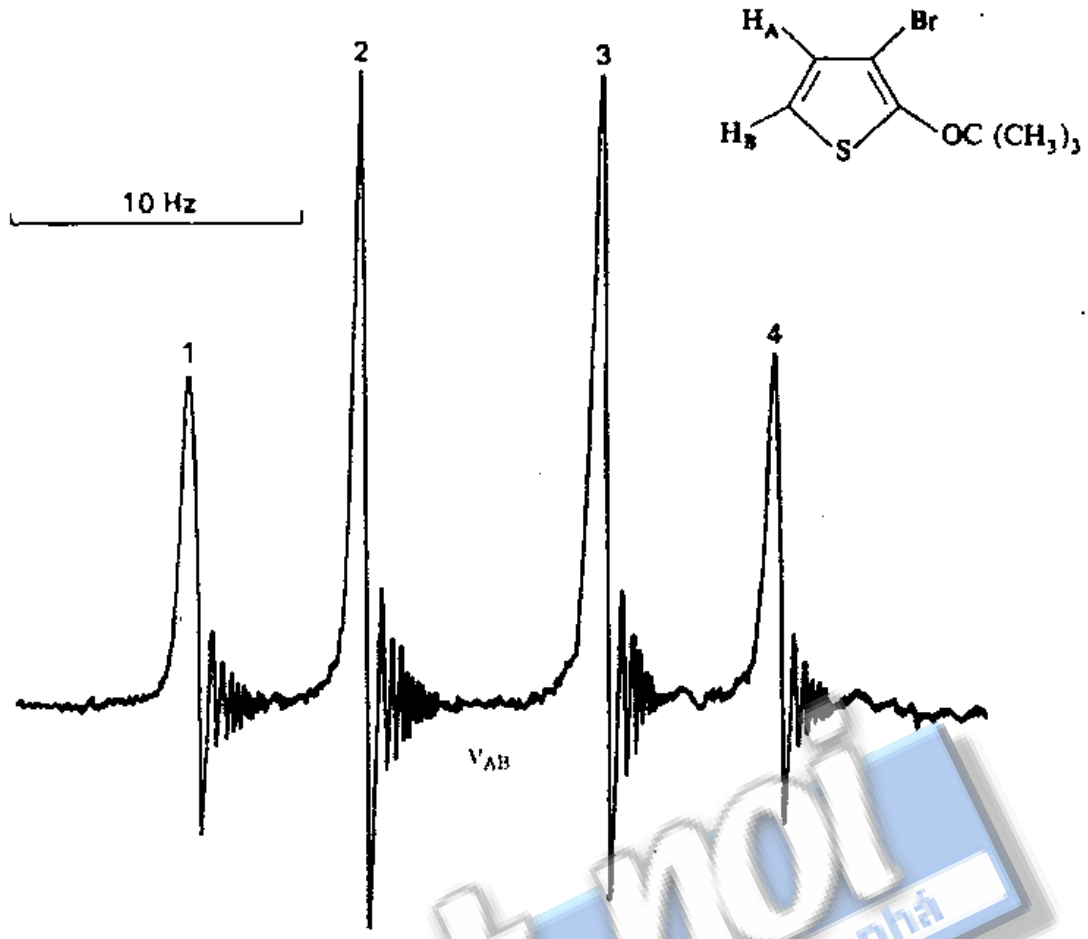
$$\delta_B = \frac{\nu_B}{\nu_o} \quad (pmm)$$

$\nu_o$ là tần số máy (MHz)

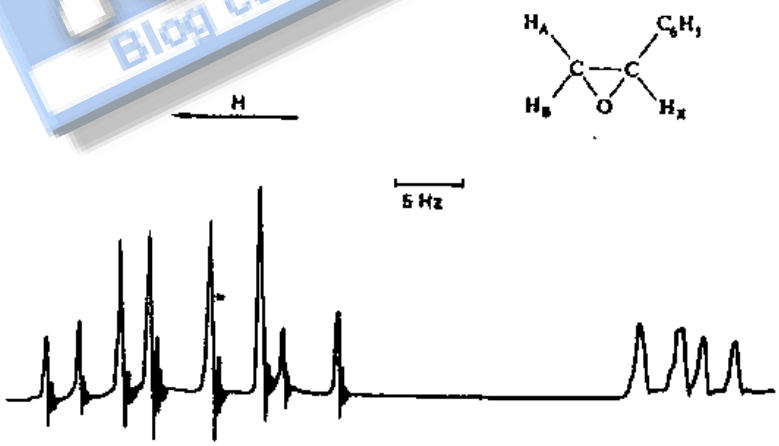
Hệ phổ ABX gồm 3 hạt nhân không tương đương tương tác với nhau, ví dụ ở phân tử stirenoxit. Hệ phổ gồm hai phần: phần AB và phần X tách biệt nhau, các thông số của phổ có thể tính được từ tần số của các đỉnh trong phổ *(xem hình 4.21)*.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.20 Phổ cộng hưởng từ nhân proton của 3-brom-2-tert-butoxithiophen.*




*Hình 4.21 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của stirenoxit (hệ phổ ABX).*

## 4.7. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ ($^{13}C$ - NMR)

Vì tất cả các hợp chất hữu cơ đều chứa nguyên tử cacbon mà trong tự nhiên, nguyên tử

Kết nối
Blog cộng nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

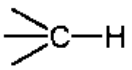
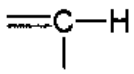
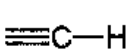
cacbon-13 chiếm tỉ lệ 1,1% nên phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ ($^{13}C$-NMR) hiện nay có ý nghĩa quan trọng, nó cho nhiều thông tin hơn phổ $^1H$ - NMR, ví dụ ở hợp chất hữu cơ không chứa hidro thì không có tín hiệu trong phổ $^1H$ - NMR nhưng nó cho tín hiệu của phổ CHTN-$^{13}C$. Vì tỉ lệ của $^{13}C$ nhỏ và hằng số tỉ lệ gyromagnetic thấp nên tín hiệu cộng hưởng từ thường nhỏ, người ta phải dùng phổ kế cộng hưởng từ biến đổi Fourier (FT). Khi dùng máy này có thể ghi phổ $^{13}C$ - NMR theo một số cách khác nhau, nhưng quan trọng nhất là phương pháp phổ $^{13}C$ tương tác $^1H$ và xóa tương tác $^1H$. Cả hai phương pháp đều cho các thông tin có giá trị trong việc phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ.

### *4.7.1. Phổ $^{13}C$ tương tác $^1H$*

Khi ghi phổ tương tác $^{13}C$–$^1H$ ta thu được các nhóm đỉnh khác nhau. Vì $^{13}C$ và $^1H$ đều có I=½ nên qui tắc đa vạch được áp dụng giống như ở tương tác $^1H$–$^1H$ của phổ $^1H$ - NMR:

| | |
|---|---|
| singlet (1 vạch) không có H | C |
| duplet (2 vạch) có 1 H | CH |
| triplet (3 vạch) có 2 H | $CH_2$ |
| quartet (4 vạch) có 3 H | $CH_3$ |

Hằng số tương tác J($^{13}C$-H) phụ thuộc vào đặc trưng s của obitan lai hoá ở nguyên tử cacbon. Đặc trưng s càng lớn thì hằng số tương tác càng lớn:

| | Lai hoá | $J_{C-H}$ (Hz) |
|---|---|---|
|  | $sp^3$ | 125 |
|  | $sp^2$ | 160 |
|  | sp | 250 |

Khi có nhóm thế âm điện gắn vào nguyên tử cacbon thì $^1J_{C\ H}$ thường tăng:

$CH_4$ 125 Hz, $CH_3Cl$ 151 Hz, $CH_2Cl_2$ 178 Hz, $CHCl_3$ 209 Hz

Tương tác C và H ở cách xa nhau hơn 1 liên kết thường rất nhỏ, ví dụ $^2J_{C\ H}$=5 Hz, thường không thấy.

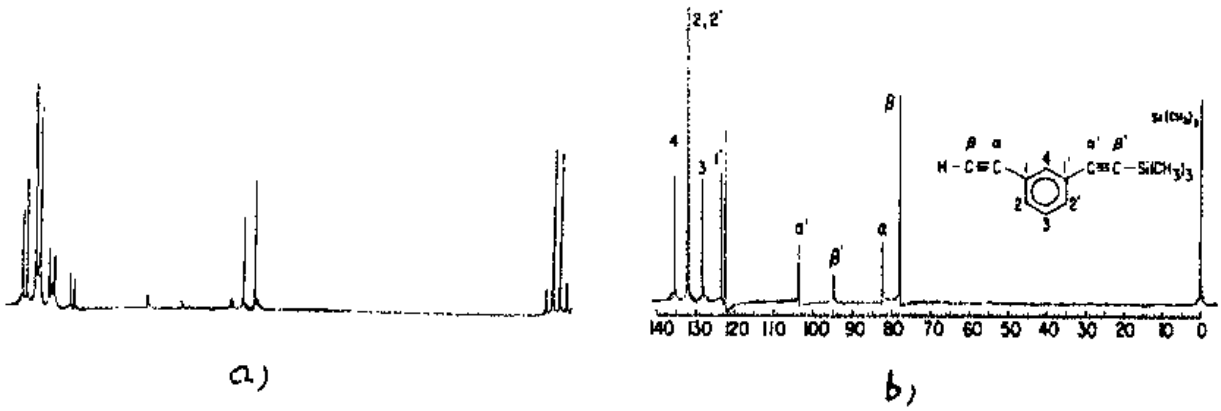
Tương tác giữa $^{13}C$ và $^{13}C$ cạnh nhau cũng rất nhỏ, ít có ý nghĩa cho việc chứng minh cấu tạo.

### *4.7.2. Phương pháp phổ $^{13}C$ xóa tương tác $^1H$*

Phổ $^{13}C$ tương tác $^1H$ cho nhiều nhóm đỉnh do sự khác nhau về số proton trong các nhóm CH, $CH_2$ và $CH_3$, nhưng cường độ của nhiều đỉnh quá nhỏ lẫn với cả nhiễu của máy, do đó việc giải phổ gặp khó khăn, vì vậy người ta đã đưa ra cách làm đơn giản hoá bản phổ để chọn một số thông tin cần thiết, bằng cách xóa đi các vạch tương tác C-H, bây giờ ứng với mỗi nguyên tử cacbon chỉ có 1 vạch phổ. Ví dụ phổ $^{13}C$-NMR của 1-etinyl-trimetylsilan etnyl benzen ở hình 4.22.



https://tieulun.hopto.org

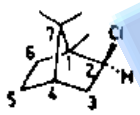



*Hình 4.22 Phổ $^{13}C$ - NMR có tương tác C-H (a) và xóa tương tác C-H (b) của 1-etinyl-3-trimetylsilanetinyl benzen.*

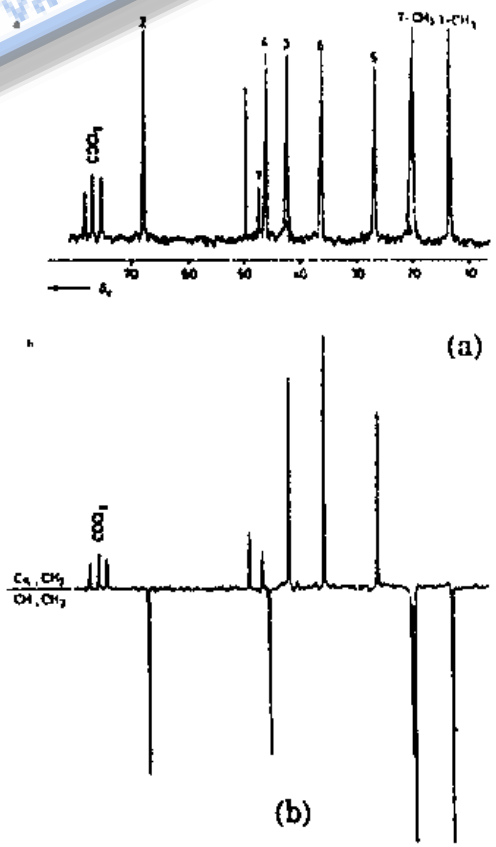
Trong tạp chí , loại phổ $^{13}C$ - NMR xóa tương tác C-H được kí hiệu là $^{13}C\{^1H\}$ (*hình 4.23a*). Thực tế phổ $^{13}C$ - NMR tương tác C-H ngày nay ít đo. Thay cho phương pháp đó, người ta dùng các phương pháp kĩ thuật hiện đại như APT (Attached Proton Test) có thể phân biệt được C, CH, $CH_2$ và $CH_3$.

Khi dùng kĩ thuật này thì tín hiệu của nhóm C và $CH_2$ nằm ở phía trên, còn tín hiệu của nhóm CH và $CH_3$ nằm ở phía dưới (*hình 4.23b*).

Ngoài ra còn sử dụng phương pháp DEPT (Distortioness Enhancement by Polarization Transfer) để ghi phổ, theo phương pháp này tín hiệu $CH_3$ và CH ở phía trên còn $CH_2$ ở phía dưới. Ví dụ phổ $^{13}C$ - NMR ghi theo DEPT của 2-butanol (*hình 4.23c*):



C-1 $\delta$ = 49,7
C-2 = 68,2
C-3 42,4
C-4 = 46,0
C 5 = 26,9
C-6 = 36,2
C-7 = 47,3
1-$CH_3$ = 13,4
7-$CH_3$ = 20,4/20,1

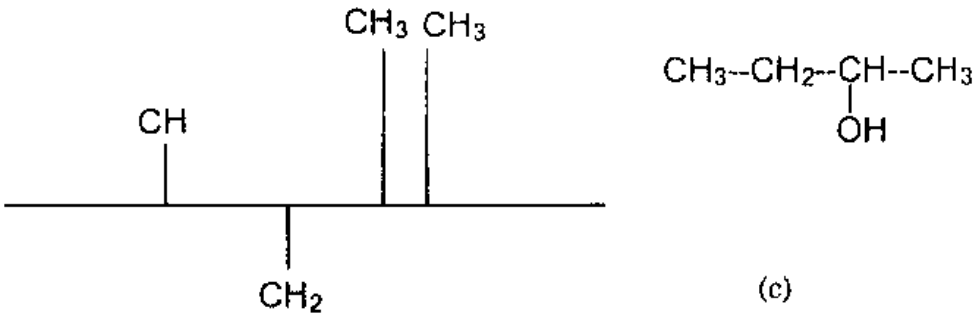



Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 4.23** Sơ đồ phổ $^{13}C$ -NMR.*

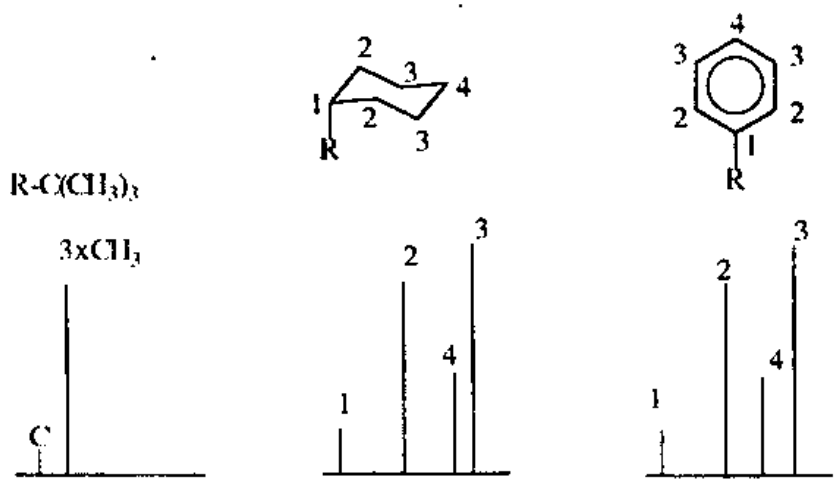
*(a) Phổ $^{13}C\{^1H\}$ (b) Phổ APT (c) Phổ DEPT*

Cường độ các vạch phổ trong phổ xóa tương tác $^{13}C$-$^1H$ tỉ lệ với:

1- Số nguyên tử hidro gắn với nguyên tử cacbon.

2- Số nguyên tử cacbon tương đương.

Thường thì nhóm $CH_3$ và $CH_2$ cho cường độ vạch phổ như nhau, nhưng nhóm CH và C cho cường độ yếu hơn. Ví dụ:




***Hình 4.24***

### *4.7.3. Độ chuyển dịch hoá học*

Vị trí của các tín hiệu cộng hưởng $^{13}C$ rất quan trọng cho việc xác định cấu tạo các hợp chất. Độ chuyển dịch hoá học $^{13}C$ nằm trong một vùng rộng hơn nhiều so với phổ CHTN-$^1H$, từ 0 đến 200 ppm. Hiện nay chất chuẩn thường dùng là TMS, dung môi ghi phổ thường dùng là các chất $d_6$-axeton, $d_6$-benzen, $d_1$-clorofom, $d_{12}$-xiclohexan, $d_6$-dimetylsunfoxit, $d_4$-metanol, tetraclometan...

Độ chuyển dịch hoá học $^{13}C$ được xác định bởi:

a) Mức độ lai hoá của nguyên tử cacbon.

b) Độ âm điện của các nhóm thế ở nguyên tử cacbon.

Các nhóm thế có ảnh hưởng mạnh đến sự thay đổi vị trí độ chuyển dịch hoá học, ví dụ:



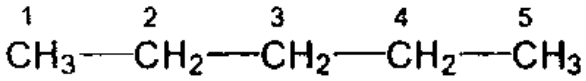
https://tieulun.hopto.org

| $CH_3I$ | $CH_3Br$ | $CH_3Cl$ | $CH_3F$ |
|---|---|---|---|
| -33 | 9 | 24 | 75 ppm |

Ngày nay người ta đã lập được bảng thực nghiệm để tính độ chuyển dịch hoá học của một số hợp chất *(xem bảng 4.4, 4.5, 4.6)*.

**Ví dụ 1:** Tính giá trị δ ($^{13}C$) của phân tử n-pentan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. Dựa theo bảng tính với cacbon lai hoá $sp^3$, tìm các giá trị δ *(xem bảng 4.6)*.

$$\delta = -2,3 + \Sigma A_i$$




C(1) có một α-C, một β-C, một γ-C, một δ-C:

C(1)=-2,3+9,1+9,4-2,5+0,3=14,0 ppm

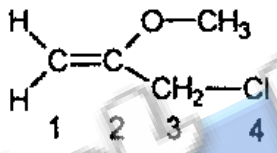
C(2) có hai α-C, một β-C, một γ-C:

C(1)=-2,3+2x9,1+9,4-2,5=22,8 ppm

C(3) có hai α-C, hai β-C:

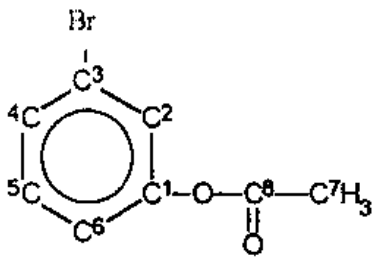
C(1)=-2,3+2x9,1+2x9,4=34,3 ppm

**Ví dụ 2:** Tính giá trị δ của các nguyên tử $^{13}C$ trong phân tử dưới đây *(xem bảng 4.7)*.




| 1. | | | 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| cơ sở | | 123,3 | cơ sở | | 123,3 |
| $\alpha_n$ | -O- | -39,0 | α | -O- | 29,0 |
| $\alpha_n$ | $-CH_2-$ | -7,9 | α | $-CH_2-$ | 10,6 |
| $\beta_n$ | -Cl | 2,0 | β | -Cl | -1,0 |
| $\beta_n$ | $-CH_3$ | -1,8 | β | $-CH_3$ | 7,2 |
| | | 76,6 | | | 169,1 |
| | $\alpha_n$-$\alpha_n$ | 2,5 | | α-α | -4,8 |
| | | **79,1 ppm** | | | **164,3 ppm** |

**Ví dụ 3:** Tính giá trị δ của các nguyên tử $^{13}C$ trong phân tử dưới đây *(xem bảng 4.9)*.




| 1. | cơ sở | 128,5 | 2. | cơ sở | 128,5 |
|---|---|---|---|---|---|
| C-1. | -O-CO-$CH_3$ | 23,0 | o. | -O-CO-$CH_3$ | -6,0 |
| m. | -Br | 1,7 | o. | -Br | 3,4 |
| | | ***152,2 ppm*** | | | ***125,9 ppm*** |

Kết nối
Học công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| | | |
|---|---|---|
| **3.** | cơ sở | 128,5 |
| C-1. | -Br | -5,5 |
| m. | $-O-CO-CH_3$ | 1,0 |
| | | ***124,0 ppm*** |

| | | |
|---|---|---|
| **4.** | cơ sở | 128,5 |
| o. | -Br | 3,4 |
| p. | $-O-CO-CH_3$ | -2,0 |
| | | ***129,9 ppm*** |

| | | |
|---|---|---|
| **5.** | cơ sở | 128,5 |
| m. | $-O-CO-CH_3$ | 1,0 |
| m. | -Br | 1,7 |
| | | ***131,2 ppm*** |

| | | |
|---|---|---|
| **6.** | cơ sở | 128,5 |
| o. | $-O-CO-CH_3$ | -6,0 |
| p. | -Br | -1,7 |
| | | ***120,8 ppm*** |

**Ví dụ 4:** Tính giá trị δ ($^{13}C$) của phân tử $C_6H_5-^2C\equiv{}^1CH$ *(xem bảng 4.8)*

$\delta_{(C^1)} = 41,2 + X_1(H) + X_2(C_6H_5)$

$= 41,2 - 18,9 + 55,4 = 77,7$ (TN: 78,3)

$\delta_{(C^2)} = 41,2 + X_1(C_6H_5) + X_2(H)$

$= 41,2 - 6,9 + 49,4 = 83,7$ (TN: 84,6)

**Ví dụ 5:** Tính giá trị δ ($^{13}C$) của phân tử $p\text{-}CH_3OC_6H_4-^2C\equiv{}^1C-CH_3$ *(xem bảng 4.6)*

$\delta_{(C^1)} = 41,2 + X_1(CH_3) + X_2(CH_3OC_6H_4)$

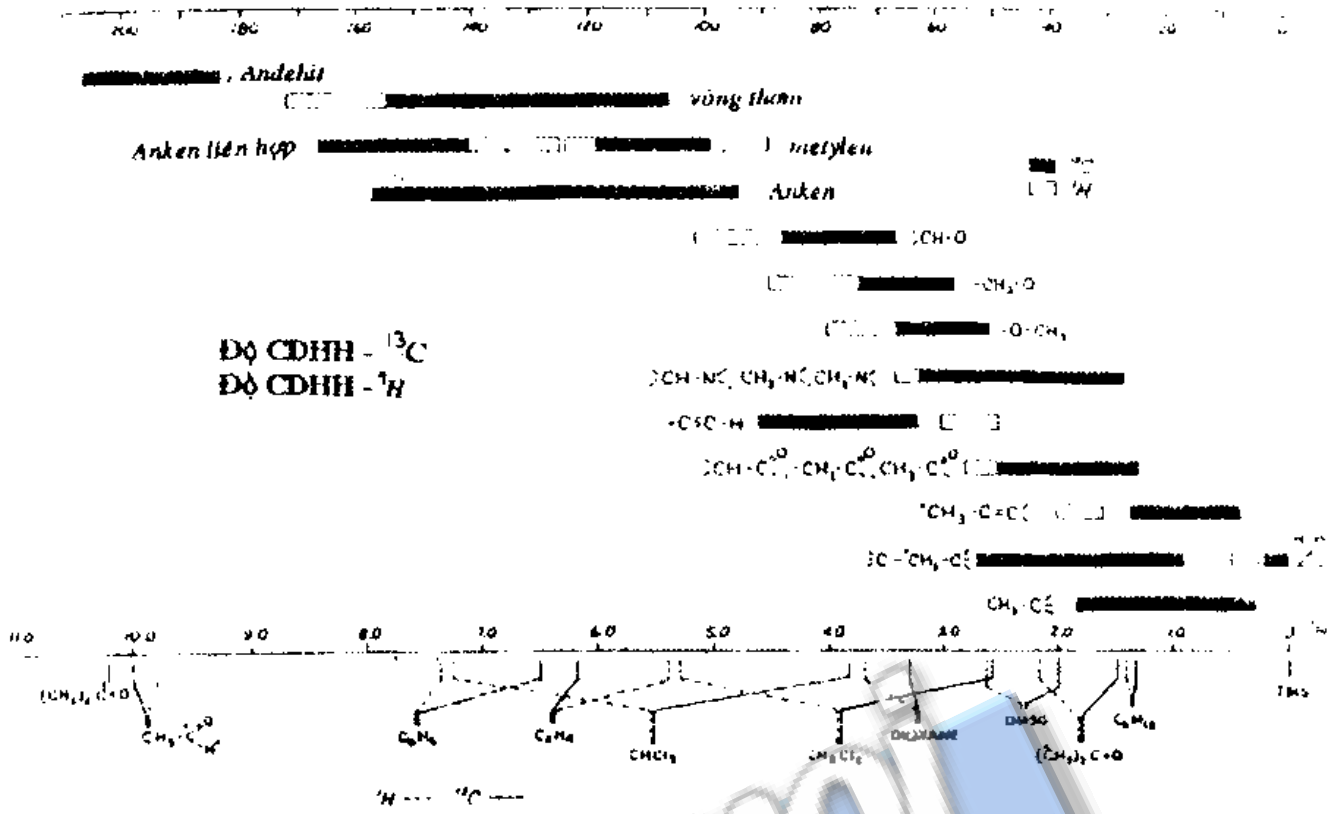
$= 41,2 - 11,2 + 54,3 = 84,3$ (TN: 84,7)

$\delta_{(C^2)} = 41,2 + X_1(CH_3OC_6H_4) + X_2(CH_3)$

$= 41,2 - 7,0 + 45 = 79,2$ (TN: 80,2)



https://tieulun.hopto.org



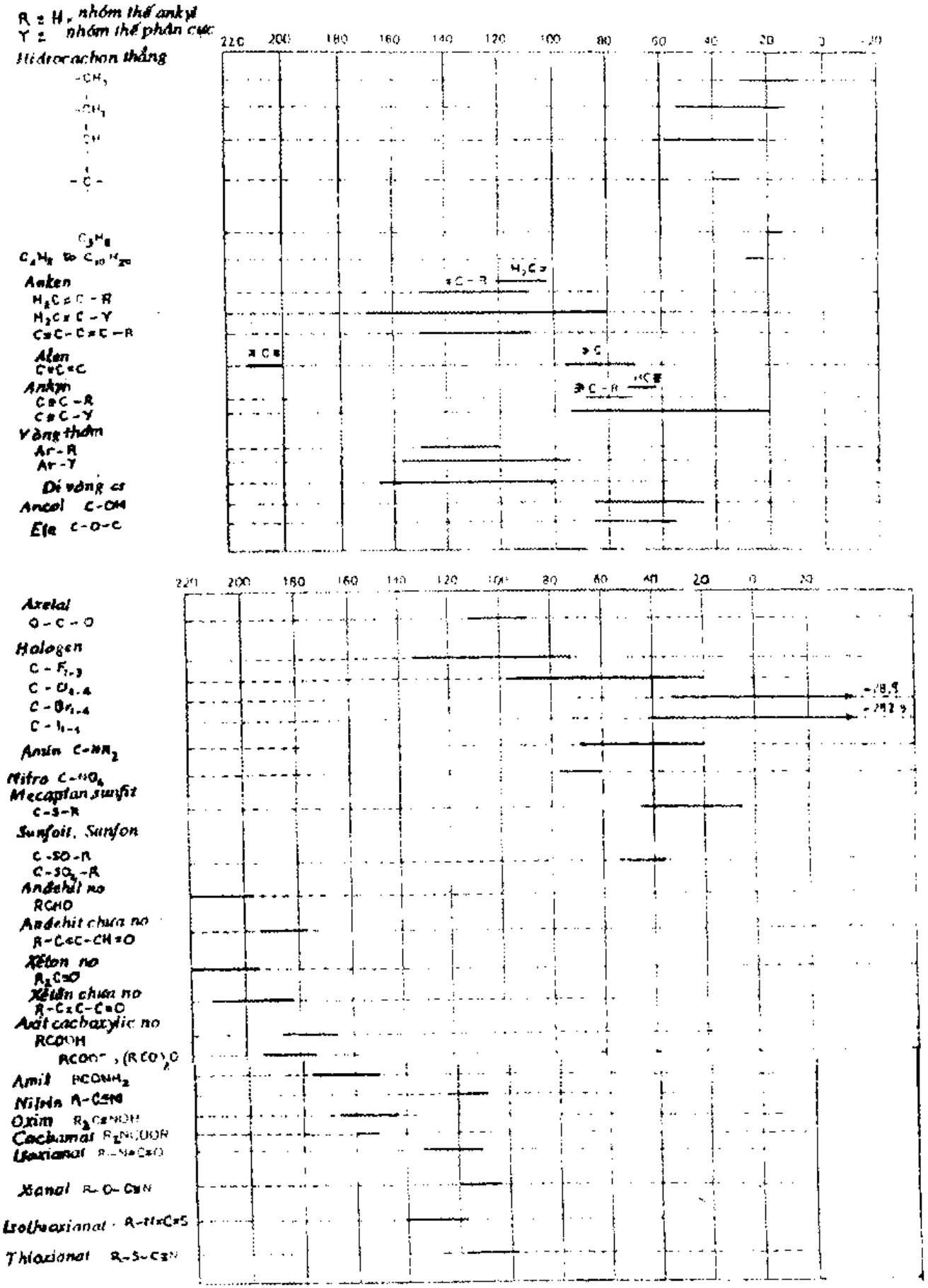

***Bảng 4.4** Bảng độ chuyển dịch hóa học của phổ $^{1}H$ và - $^{13}C$ - NMR*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*Bảng 4.5. Bảng độ chuyển dịch hóa học của phổ $^{13}C$ - NMR*






https://tieulun.hopto.org

*Bảng 4.6 Bảng tính phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ của cacbon lai hóa $sp^3$*

$\delta = -2,3 + \Sigma A_i$

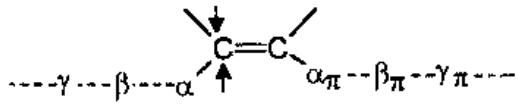
| Nhóm thế | α | β | δ | γ |
|---|---|---|---|---|
| -H | 0 | 0 | 0 | 0 |
| -C< | 9,1 | 9,4 | -2,5 | 0,3 |
| -C=C< | 21,5 | 6,9 | -2,1 | 0,4 |
| -C≡C- | 4,4 | 5,6 | -3,4 | -0,6 |
| -$C_6H_5$ | 22,1 | 9,3 | -2,6 | 0,3 |
| -C=C=C< | 14,4 | 5,0 | -5,5 | 0 |
| -CH=O | 29,9 | -0,6 | -2,7 | 0 |
| -CO- | 22,5 | 3,0 | -3,0 | 0 |
| -COOH | 20,1 | 2,0 | -2,8 | 0 |
| -COO | 24,5 | 3,5 | -2,5 | 0 |
| -COOR | 22,6 | 2,0 | -2,8 | 0 |
| -CO-N< | 22,0 | 2,6 | -3,2 | 0 |
| -CO-Cl | 33,1 | 2,3 | -3,6 | 0 |
| -C=N-OH (syn-) | 11,7 | 0,6 | -1,8 | 0 |
| -C=N-OH (anti-) | 16,1 | 4,3 | -1,5 | 0 |
| -C≡N | 3,1 | 2,4 | -3,3 | 0 |
| -N≡C | 31,5 | 7,6 | -3,0 | 0 |
| -N< | 28,3 | 11,3 | -5,1 | 0 |
| -N'< | 30,7 | 5,4 | -7,2 | -1,4 |
| -$NH_3^+$ | 26,0 | 7,5 | -4,6 | 0 |
| -$NO_2$ | 61,6 | 3,1 | -4,6 | -0,9 |
| -O-NO | 54,3 | 6,1 | -6,5 | -0,5 |
| -O-CO | 54,5 | 6,5 | -6,0 | 0 |
| -O-CO | 62,5 | 6,5 | -6,0 | 0 |
| -O- | 49,0 | 10,1 | -6,2 | 0 |
| -F | 70,1 | 7,8 | -6,8 | 0 |
| -Cl | 31,0 | 10,0 | -5,1 | -0,5 |
| -Br | 18,9 | 11,0 | -3,8 | -0,7 |
| =I | -7,2 | 10,9 | -1,5 | -0,9 |
| -S- | 10,6 | 11,4 | -3,6 | -0,4 |
| -SO- | 31,1 | 9,0 | -3,5 | 0 |
| -S-CO | 17,0 | 6,5 | -3,1 | 0 |
| -SCN | 23,0 | 9,7 | -3,0 | 0 |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

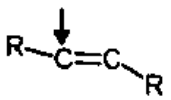
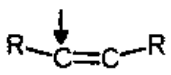
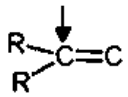
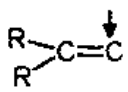
***Bảng 4.7** Bảng tính phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ của cacbon lai hóa $sp^2$ (olefin).*




$\delta = 123{,}3 + \Sigma A_i + \Sigma A_{\pi i}$ + *hiệu chỉnh*

| γ | β | α | Nhóm thế | $\alpha_\pi$ | $\beta_\pi$ | $\gamma_\pi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| -1.5 | 7.2 | 10.6 | -C< | -7.9 | -1.8 | 1.5 |
| | 6.0 | 25.7 | -OH | -43.3 | -1.0 | |
| | 2.0 | 29.0 | -OR | -39.0 | -1.0 | |
| | | 18.0 | $-O-CO-CH_3$ | -27.0 | | |
| | | 15.0 | $-CO-CH_3$ | 6.0 | | |
| | | 13.0 | -CHO | 13.0 | | |
| | | 4.0 | -COOH | 9.0 | | |
| | | 6.0 | -COOR | 7.0 | | |
| | | 13.6 | -C=C< | -7.0 | | |
| | 3.5 | 12.5 | $-C_6H_5$ | -11.0 | 0.2 | |
| | | -16.0 | -C≡N | 15.0 | | |
| | | -3.9 | -N≡C | -2.7 | | |
| | | 22.3 | $-NO_2$ | -0.9 | | |
| | | 24.9 | -F | -34.3 | | |
| | -0.4 | 2.6 | -Cl | -6.1 | 2.0 | |
| | 0 | -8.0 | -Br | -1.0 | 2.0 | |
| | 3.6 | -38.0 | -I | 7.0 | 3.9 | |
| | | 4.0 | -S- | -12.7 | | |

*Hiệu chỉnh:*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\alpha$----$\alpha_\pi$ | *(trans)* | 0 |  |
| $\alpha$----$\alpha_\pi$ | *(cis)* | -1,1 |  |
| $\alpha$----$\alpha$ | *(geminal)* | -4,8 |  |
| $\alpha_\pi$---$\alpha_\pi$ | *(vicinal)* | 2,5 |  |
| β----β | | 2,3 | |



https://tieulun.hopto.org

***Bảng 4.8** Bảng tính độ chuyển dịch hóa học phổ $^{13}C$ - NMR của các hợp chất kiểu* $Y\text{-}C{\equiv}C\text{-}X$. $\delta\ 41{,}2 + \Sigma\ X_1 + X_2$

| *Nhóm thế* | $X_1$ | $X_2$ |
|---|---|---|
| H | -18,9 | 49,4 |
| $CH_3$ | -11,2 | 45,0 |
| $C_2H_5$ | -5,5 | 45,3 |
| $C_3H_7$ | -5,9 | 46,1 |
| $t$-$C_4H_9$ | 1,6 | 43,8 |
| $C_6H_5$ | -6,9 | 55,4 |
| $p$-$CH_3OC_6H_4$ | -7,0 | 54,3 |
| $p$-$CH_3C_6H_4$ | -7,1 | 54,9 |
| $p$-$ClC_6H_4$ | -8,3 | 56,4 |
| $CH_2$=CH | -9,0 | 56,1 |
| HC≡C | -22,2 | 42,2 |
| $C(CH_3)_2OH$ | -1,5 | 49,6 |
| $Si(CH_3)_3$ | -1,4 | 72,5 |
| $Si(C_2H_5)_3$ | -3,4 | 73,2 |
| $Ge(CH_3)_3$ | -1,4 | 70,8 |
| $Ge(C_2H_5)_3$ | -4,4 | 72,6 |
| $Sn(CH_3)_3$ | -3,3 | 76,2 |
| $Sn(C_2H_5)_3$ | -4,7 | 76,2 |
| $P(O)(OC_2H_5)_2$ | -17,3 | 66,4 |
| C≡N | -34,9 | 52,6 |
| $CH_3CO$ | -8,1 | 56,1 |
| $OC_2H_5$ | -2,8 | -2,9 |
| $SC_2H_5$ | -18,4 | 60,6 |
| $COC_6H_5$ | -10,0 | 58,7 |
| $(CH_3)_2COH$) | -1,6 | 47,7 |
| $-CH_2OH$ | -7,6 | 51,5 |

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 4.9*** *Bảng tính phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ của cacbon lai hoá $sp^2$ (vòng benzen).*

$\delta = 128,5 + \Sigma A_i$

| Nhóm thế | C-1 | *ortho* | *meta* | *para* |
|---|---|---|---|---|
| -H | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $-CH_3$ | 9.3 | 0.8 | 0 | -2.9 |
| $-C_2H_5$ | 15.6 | -0.4 | 0 | -2.6 |
| $-C_3H_7$ (iso) | 20.2 | -2.5 | 0.1 | -2.4 |
| $-C_4H_9$ | 14.2 | -0.2 | -0.2 | -2.8 |
| $-C_4H_9$ (tert) | 22.4 | -3.1 | -0.1 | -2.9 |
| $-CH_2N<$ | 15.0 | -1.5 | -0.2 | -2.0 |
| $-CH_2OH$ | 12.0 | -1.0 | 0 | -1.0 |
| $-CH_2Cl$ | 9.1 | 0 | 0.2 | -0.2 |
| $-CH_2Br$ | 9.2 | 0.1 | 0.4 | -0.3 |
| $-CF_3$ | -9.0 | -2.2 | 0.3 | 3.2 |
| $-CH_2CN$ | 1.6 | -0.7 | 0.5 | -0.7 |
| $-CH=CH_2$ | 9.5 | -2.0 | 0.2 | -0.5 |
| $-C\equiv CH$ | -6.1 | 3.8 | 0.4 | -0.2 |
| $-C_6H_5$ | 13.0 | -1.0 | 0.4 | -1.0 |
| $-C\equiv N$ | -15.4 | 3.6 | 0.6 | 3.9 |
| -CHO | 8.6 | 1.3 | 0.6 | 5.5 |
| $-CO-CH_3$ | 9.1 | 0.1 | 0 | 4.2 |
| $-CO-C_2H_5$ | 7.6 | -1.5 | -1.5 | 2.4 |
| $-CO-C_3H_7$ (iso) | 7.4 | -0.5 | -0.5 | 4.0 |
| $-CO-C_4H_9$ (tert) | 9.4 | -1.1 | -1.1 | 1.7 |
| $-CO-C_6H_5$ | 9.4 | 1.7 | -0.2 | 3.6 |
| $-CO-N<$ | 5.5 | -0.5 | -1.0 | 5.0 |
| -CO-Cl | 5.0 | 3.0 | 1.0 | 7.0 |
| -COOH | 2.1 | 1.5 | 0 | 5.1 |
| $-COOCH_3$ | 2.1 | 1.1 | 0.1 | 4.5 |
| -COO | 8.0 | 1.0 | 0 | 3.0 |
| -OH | 26.9 | -12.7 | 1.4 | -7.3 |
| $-OCH_3$ | 31.4 | -14.4 | 1.0 | -7.7 |
| $-O-C_6H_5$ | 29.0 | -9.9 | 2.0 | -5.0 |
| -O | 39.6 | -8.2 | 1.9 | -13.6 |
| $-O-CO-CH_3$ | 23.0 | -6.0 | 1.0 | -2.0 |
| $-NH_2$ | 18.0 | -13.3 | 0.9 | -9.8 |
| $-NHCH_3$ | 21.7 | -16.2 | 0.7 | -1.8 |
| $-N(CH_3)_2$ | 23.0 | -16.0 | 1.0 | -12.0 |
| $-N(C_2H_5)_2$ | 20.0 | -15.0 | 1.0 | -12.0 |
| $-N(C_6H_5)_2$ | 19.0 | -4.0 | 1.0 | -6.0 |
| $-NH-CO-CH_3$ | 11.0 | -10.0 | 0 | -6.0 |
| $-N=C=O$ | 6.0 | -4.0 | 1.0 | -3.0 |
| $-N=O$ | 37.4 | -7.7 | 0.8 | 7.0 |
| $-NO_2$ | 20.0 | -5.0 | 1.0 | 6.0 |
| $-N\equiv C$ | -1.8 | -2.2 | 1.4 | 0.9 |
| -F | 34.8 | -12.9 | 1.4 | -4.5 |
| -Cl | 6.2 | -0.4 | 1.3 | -1.9 |
| -Br | -5.5 | 3.4 | 1.7 | -1.7 |
| -I | -31.9 | 10.1 | 3.1 | 0.9 |
| -SH | 2.2 | 0.7 | 0.4 | -3.1 |
| $-SCH_3$ | 9.9 | -2.0 | 0.5 | -4.0 |
| $-SO_3H$ | 15.0 | -2.2 | 1.3 | 3.8 |
| $-Si(CH_3)_3$ | 13.4 | -4.4 | -1.1 | -1.1 |



https://tieulun.hopto.org

## 4.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của một số hạt nhân khác

Hơn 200 đồng vị có momen từ, do đó theo nguyên lí có thể nghiên cứu phổ cộng hưởng từ hạt nhân của chúng, nhưng cho đến nay người ta chỉ mới nghiên cứu rộng rãi phổ cộng hưởng từ hạt nhân của một số nguyên tố sau: $^{31}P$, $^{19}F$, $^{15}N$, $^{2}D$, $^{11}B$, $^{23}Na$, $^{29}Si$, $^{109}Ag$, $^{199}Hg$, $^{113}Cd$ và $^{207}Pb$, trong đó phổ biến hơn là ba nguyên tố đầu.

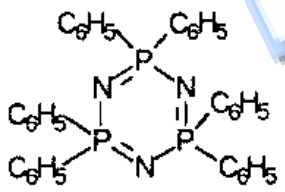
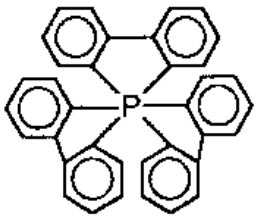
Do trong tự nhiên tỉ lệ tồn tại của một số nguyên tố nhỏ *(xem bảng 4.1)* nên cường độ tín hiệu yếu đòi hỏi các máy có tần số lớn và độ phân giải cao mới đo được. Nhìn chung thang độ chuyển dịch hoá học và hằng số tương tác spin-spin của các hạt nhân này lớn hơn của proton $^{1}H$ và $^{13}C$.

### *4.8.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân photpho-31 ($^{31}P$ - NMR)*

Photpho-31 có số lượng tử spin I=½, độ chuyển dịch hoá học nằm trong thang rộng 700 ppm. Photpho có chứa trong thành phần adenosin triphotphat nên phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{31}P$ được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu sinh học.

Bảng 4.8 và 4.9 chỉ ra độ chuyển dịch hoá học và tương tác spin-spin của $^{31}P$.

***Bảng 4.10** Độ chuyển dịch hoá học của một số hợp chất chứa $^{31}P$ (chất chuẩn $H_3PO_4$ 85%).*

| Hợp chất | δ (ppm) | Hợp chất | δ (ppm) |
|---|---|---|---|
| $PH_2CH_3$ | -164 | $P(C_2H_5)_2Cl$ | +81 |
| $PH(CH_3)_2$ | -99 | $P(OCH_3)_3$ | +141 |
| $P(CH_3)_3$ | -62 | $P(OCH_3)Cl_2$ | +181 |
| $P(C_2H_5)_3$ | -20 | $P[N(CH_3)_2]_3$ | -122 |
| $P(C_6H_5)_3$ | -6 | $O=P(CH_3)_3$ | +36 |
| | +211 | $O=P(C_6H_5)_3$ | +23 |
|  | +9 |  | -181 |

***Bảng 4.11** Hằng số tương tác với $^{31}P$ (Hz).*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^{31}P$ - $^{31}P$ | (-400)- (+750) | $^{1}H-C-C-^{31}P(=O)$ | 5-15 |
| $^{31}P$- O - $^{31}P$ | 16-20 | $^{1}H-C-C-^{31}P(=S)$ | 15-20 |
| $^{1}H$ - $^{31}P<$ | 150-250 | $^{1}H$ - C - C - $^{31}P$ | 14-30 |
| $^{1}H-^{31}P(=O)$ | 500-750 | $^{19}F$ - $^{31}P$ | 570-1420 |
| $^{1}H-^{31}P(=S)$ | 490-630 | | |

Ket noi
Blog công nghệ để khám phá

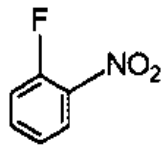
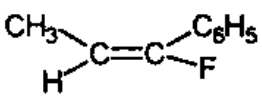
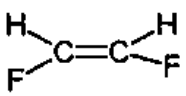
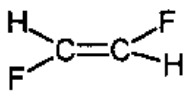
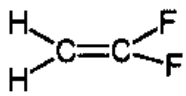

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### *4.8.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân flo-19 ($^{19}F$ - NMR)*

Flo-19 có số lượng tử spin I=½ và hằng số từ thẩm gần với hằng số từ thẩm của $^{1}H$ nên tần số cộng hưởng của $^{19}F$ tương tự như của $^{1}H$ trong cùng một từ trường (ở 4,69 T, tần số cộng hưởng của $^{1}H$ là 200MHz, của $^{19}F$ là 188MHz). Thang độ chuyển dịch hoá học của $^{19}F$ là 30 ppm *(xem bảng 4.12)*. Hằng số tương tác spin-spin $J_{F-F}$ từ 0-300Hz, còn $J_{F\ H}$ nhỏ hơn 100Hz.

***Bảng 4.12** Độ chuyển dịch hoá học của $^{19}F$ (chất chuẩn là $CFCl_3$).*

| Hợp chất | δ (ppm) |
|---|---|
| HF | +40 |
| $CF_4$ | -64 |
| $CHF_3$ | -63 |
| $C_6H_5$-$CF_3$ | -64 |
| $C_6H_5$-$CF_2Cl$ | -49 |
| $C_6H_5CF_2C_6H_5$ | -89 |
| $Cl_2CF$-$CFCl_2$ | -69 |
| $C_6H_5F$ | -116 |
|  | -113 |
| $C_6F_6$ | -163 |
|  | -103 |
|  | -165 |
|  | -186 |
|  | -185 |



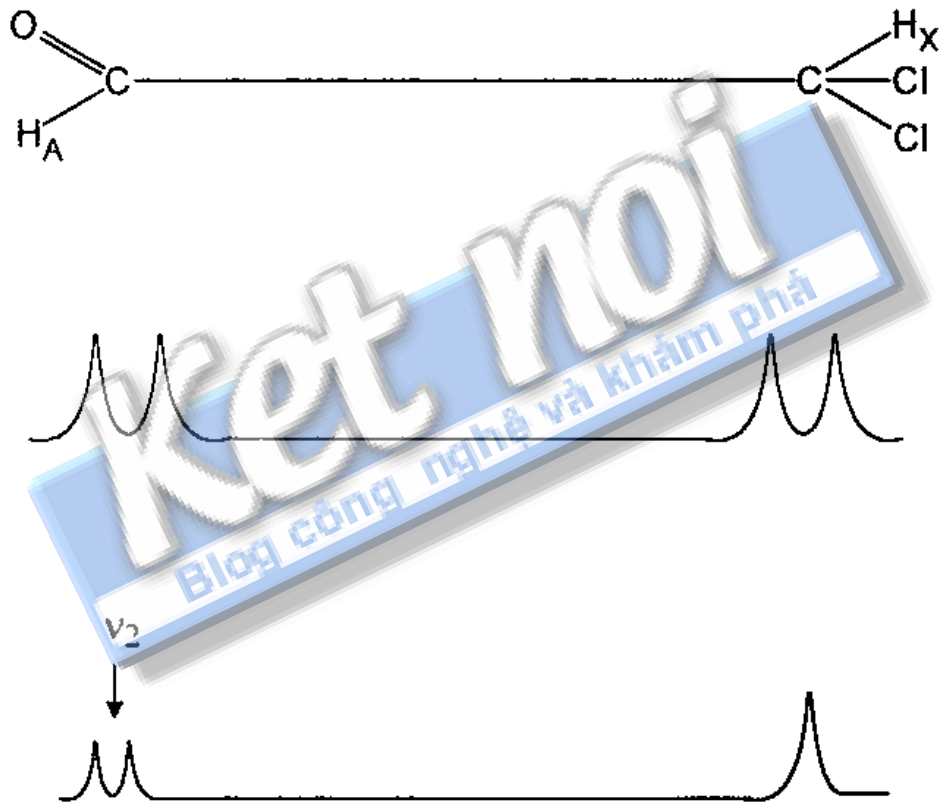
https://tieulun.hopto.org

## 4.9. Một số phương pháp hỗ trợ phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phân tử hợp chất hữu cơ thường rất phức tạp, để giảm bớt khó khăn người ta đã tìm ra một số phương pháp kĩ thuật để hỗ trợ bên cạnh biện pháp chế tạo các máy có tần số cộng hưởng lớn.

### *4.9.1. Cộng hưởng từ kép*

Khi có hai nhóm hạt nhân tương tác với nhau làm xuất hiện bội vạch, nếu dùng một từ trường có tần số tương ứng với một nhóm tác động vào nhóm đó thì sẽ triệt tiêu tương tác ở nhóm thứ hai, tức là làm mất đi tín hiệu bội ở nhóm này. Phương pháp này gọi là xóa tương tác spin. Ví dụ ở phân tử dicloaxetandehit dưới đây, khi tác dụng từ trường bổ sung tương ứng với tần số $\nu_2$ vào tín hiệu của nhóm $H_A$ thì vạch duplet của nhóm $H_X$ trở thành vạch đơn.




*Hình 4.25 Xóa tương tác spin của phân tử dicloaxetandehit.*

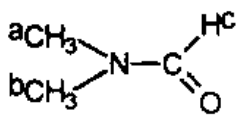
Ngoài ra, hiện nay người ta còn sử dụng kĩ thuật INDOR (*Inter Nuclear Double Resonance*) để hỗ trợ. Kĩ thuật này cũng dựa trên hiệu ứng cộng hưởng từ kép, nhưng có khả năng hỗ trợ cho phân tích các phổ phức tạp hơn và cho phép xác định dấu tương đối của hằng số tương tác spin-spin.


https://tieulun.hopto.org

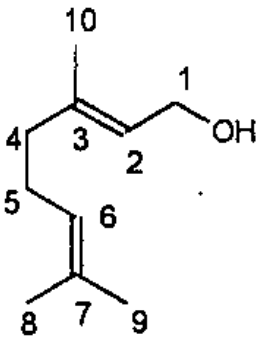
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### *4.9.2.Hiệu ứng NOE*

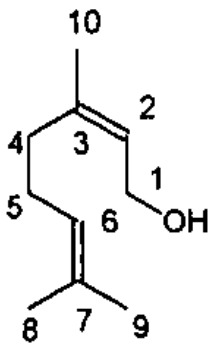
Hiệu ứng NOE (*Nuclear Overhauser Effect*) xuất hiện khi có hai proton không trực tiếp tương tác với nhau nhưng cách nhau một khoảng không gian nhất định. Ví dụ xét phân tử đimetylfomamit dưới đây:




Khi chiếu tần số cộng hưởng vào proton nhóm $^{a}CH_3$ thì thấy tín hiệu của proton $H_c$ ở nhóm andehit lớn lên, nhưng khi chiếu tần số cộng hưởng vào proton của nhóm $^{b}CH_3$ thì tín hiệu của $H_c$ không thay đổi, nguyên nhân là nhóm $^{b}CH_3$ ở xa $H_c$ hơn nhóm $^{a}CH_3$ nên không gây ảnh hưởng đến tín hiệu cộng hưởng từ của $H_c$. Hiệu ứng NOE chỉ xuất hiện khi khoảng cách hai proton xa nhau nhỏ hơn 3Å. Dựa vào hiệu ứng NOE có thể xác định cấu trúc không gian của phân tử. Ví dụ trường hợp geraniol và nerol chỉ khác nhau về cấu trúc không gian của nối đôi giữa dạng E (geraniol) và dạng Z (nerol). Ứng dụng hiệu ứng NOE trong phổ cộng hưởng từ nhân proton có thể chứng minh được sự khác nhau trên.




geraniol (E)

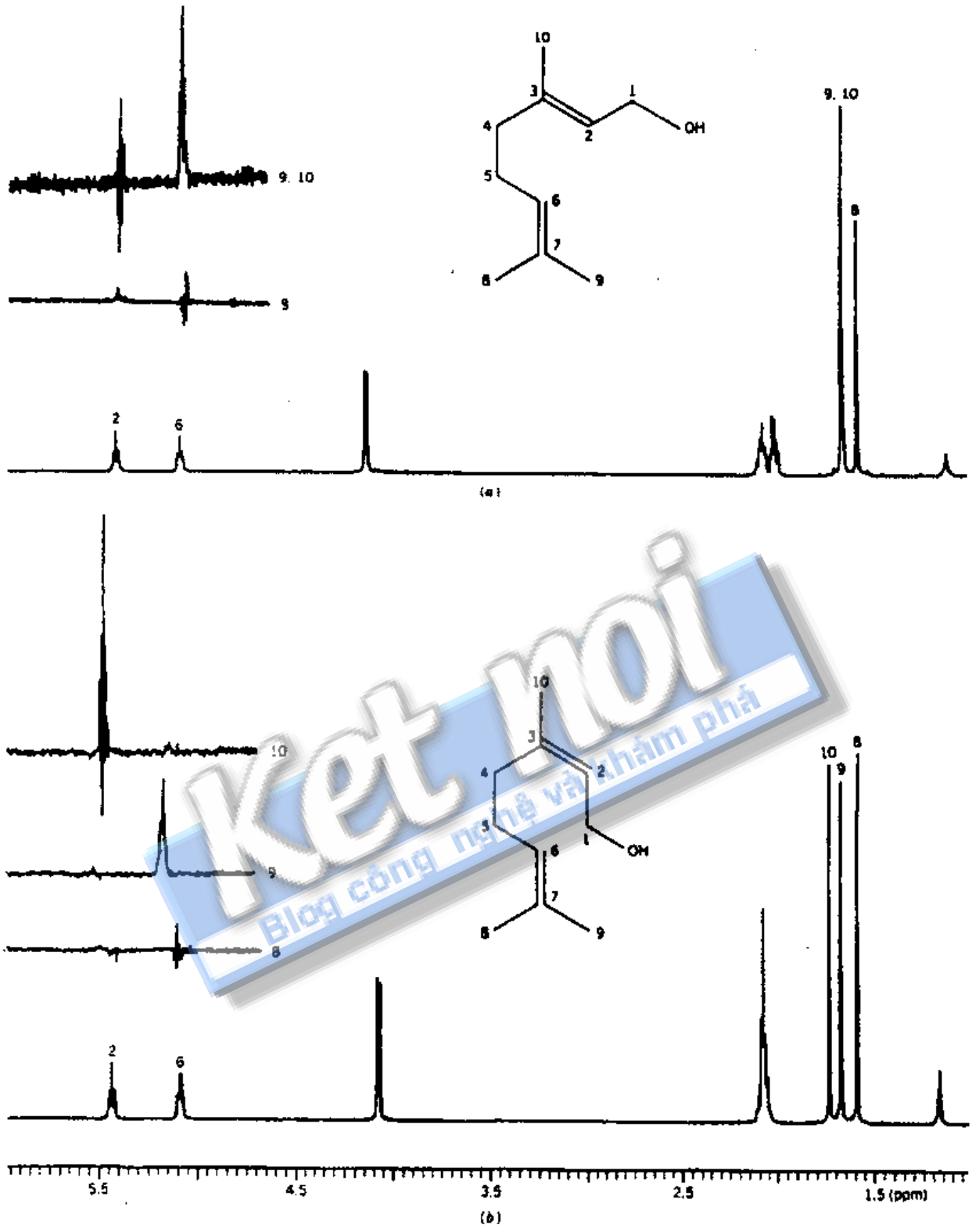



nerol (Z)

Trên phổ $^{1}H$-NMR của geraniol (*hình 4.26*), khi tác dụng một từ trường bổ sung vào vị trí tín hiệu của proton 9, 10 thì thấy chỉ có tín hiệu của proton 6 tăng lên vì proton 6 ở gần nhóm metyl 9, còn trên phổ của nerol thấy khi tác động vào nhóm metyl 10 thì tín hiệu của proton ở vị trí 2 tăng, còn khi tác động vào tín hiệu ở vị trí 9 thì tín hiệu của proton 6 cũng tăng lên bởi vì proton 2 nằm gần nhóm metyl 10, còn proton 6 ở gần nhóm metyl 9.



https://tieulun.hopto.org




Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

*Hình 4.26 Hiệu ứng NOE trên phổ $^1$H-NMR của geraniol (a) và nerol (b).*

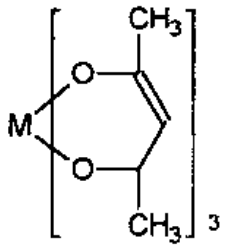
### *4.9.3. Tác nhân chuyển dịch hoá học*

Trong các phổ cộng hưởng từ hạt nhân thường có tín hiệu cộng hưởng của một proton


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

xen phủ lẫn nhau làm cho phổ trở nên phức tạp. Thực nghiệm thấy rằng khi cho thêm một ít phức của một số kim loại đất hiếm như Eu, Y, Pr,... vào sẽ làm phân tách các tín hiệu này cách xa nhau hơn. Các phức này được gọi là tác nhân chuyển dịch hoá học. Có nhiều loại phức khác nhau, ví dụ phức đipivalometanat của Eu(III) và Pr(III) có cấu tạo như sau:

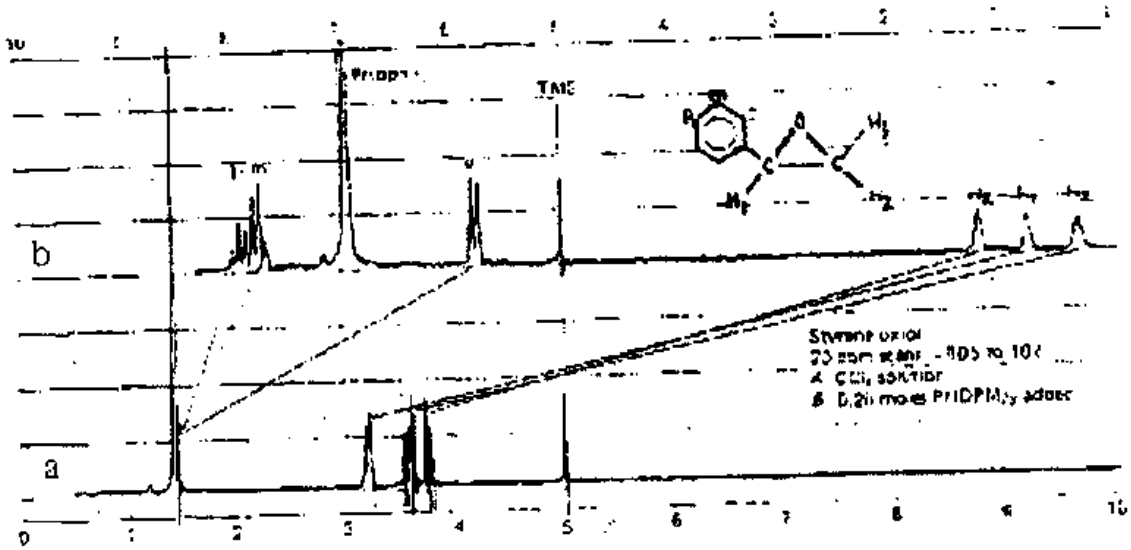



$\equiv$ M(DPM)$_3$ (M=Eu,Pr)

Vai trò của các phức này là do ion kim loại ở dạng phức có khả năng tạo phối trí với cặp electron riêng lẻ của một số nguyên tố như nitơ, oxi ở trong các hợp chất khác, qua sự tương tác đã làm thay đổi mức năng lượng cộng hưởng của một số proton và dẫn đến làm chuyển dịch tần số cộng hưởng về phía trường thấp (khi có mặt phức Eu) hoặc phía trường cao (khi có mặt phức Pr).

Các phức của europi Eu(DPM)$_3$ và praseodim Pr(DPM)$_3$ được sử dụng trong dung môi không phân cực như $CCl_4$, $CDCl_3$ và $C_6D_6$ để tránh dung môi cạnh tranh với các phân tử chất mẫu khi tương tác với ion kim loại.

Hình 4.27 dưới đây chỉ ra hiệu ứng Pr(DPM)$_3$ trên phổ của stirenoxit. Sự có mặt của phức trên đã làm phân tách các tín hiệu của $^1$H, $^2$H, $^3$H và các proton ở vị trí *ortho*, *meta* và *para (hình 4.27b)* so với phổ $^1$H-NMR của nó khi không có mặt xúc tác *(hình 4.27a)*. Tín hiệu của proton ở vị trí *ortho* tách xa ra chứng tỏ nó chịu ảnh hưởng của hiệu ứng tương tác với ion phức mạnh hơn.




***Hình 4.27** Hiệu ứng Pr(DPM)$_3$ trên phổ CHTN-$^1$H của stirenoxit.*

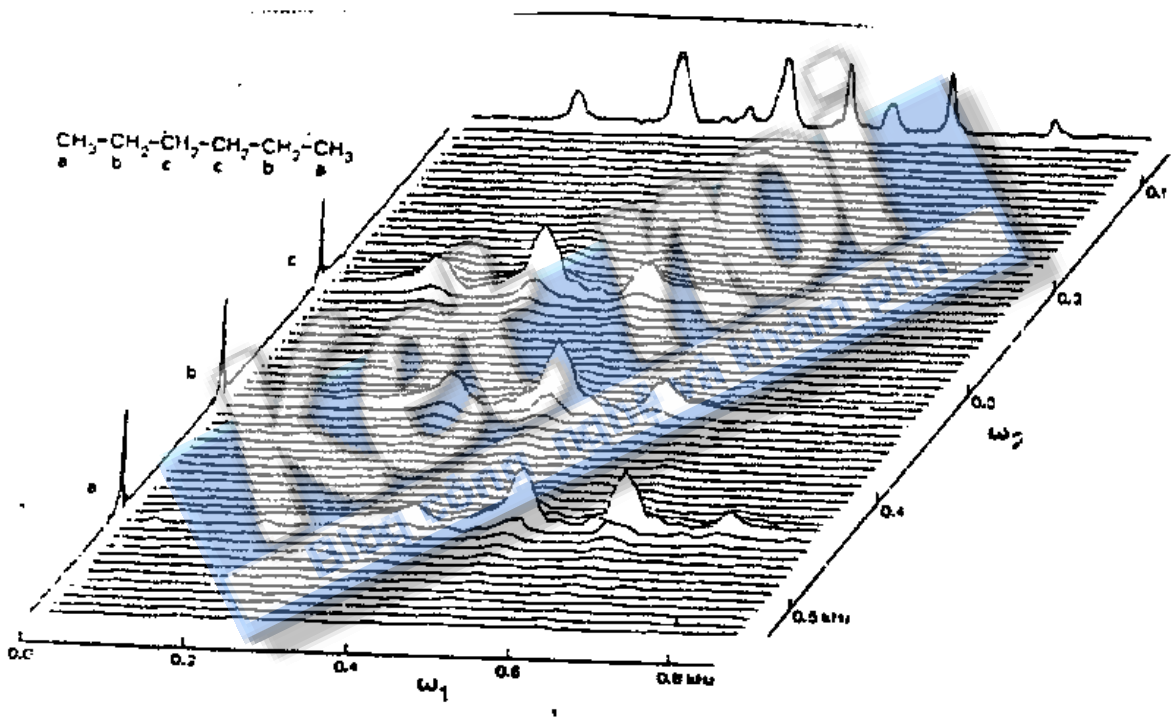


https://tieulun.hopto.org

## 4.10. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều là một tiến bộ mới của phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân dựa trên kĩ thuật biến đổi Fourier các thông số $T_1$ và $T_2$ qua việc tác dụng các xung 90° vào hệ spin, kết quả là tạo ra tín hiệu cảm ứng tự do tắt dần (FID), rồi nhờ phép biến đổi Fourier đã biến hàm $f(T_1,T_2)$ thành hàm $f(T_1,\omega_2)$ và thành hàm $f(\omega_1,\omega_2)$. Các giá trị $\omega_1$ và $\omega_2$ liên quan đến độ chuyển dịch hoá học δ và hằng số tương tác J. Chúng được biểu diễn trên một hệ tọa độ vuông góc thể hiện mối liên quan giữa $\omega_1$ và $\omega_2$ hoặc giữa δ và J (kí hiệu là phổ 2D-J), còn ở phổ cộng hưởng từ hạt nhân, trước đây giá trị δ và J được biểu diễn trên một trục nằm ngang (gọi là phổ một chiều kí hiệu 1D).

Trên hình 4.28 chỉ ra phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ hai chiều liên quan giữa $\delta(\omega_2)$ và $J(\omega_1)$ của n-hexan. Trên trục $\omega_2$ thấy rõ vị trí δ của các nhóm a, b và c và trên trục $\omega_1$ là giá trị hằng số tương tác spin-spin J; còn ở phía trên là phổ $^{13}C$ - NMR một chiều (1D) của hợp chất trên.



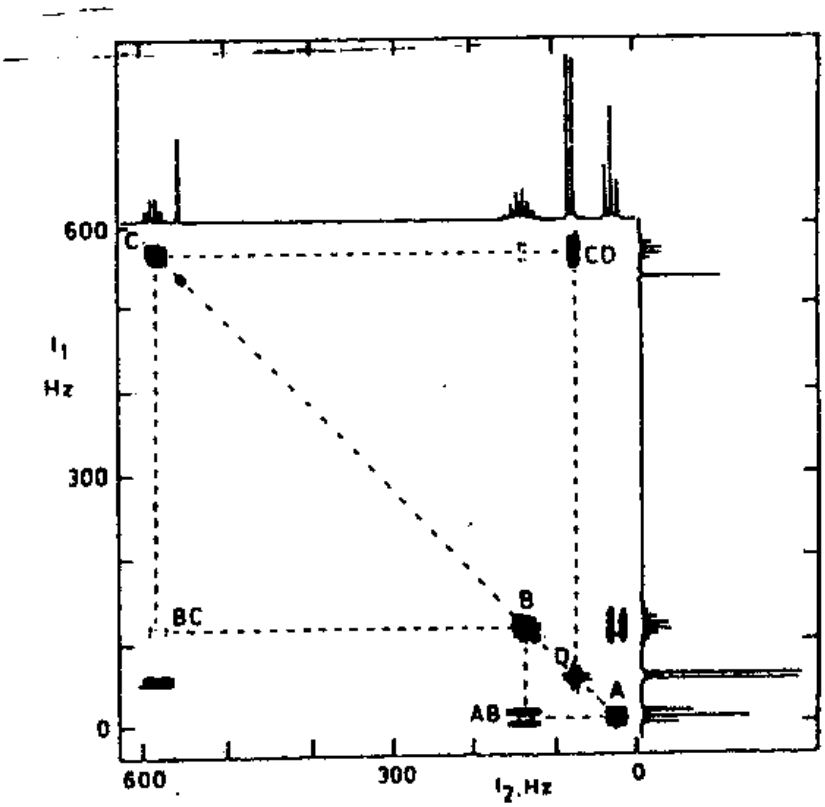

***Hình 4.28** Sơ đồ phổ $^{13}C$ - NMR của n-hexan.*

Mối liên quan giữa $\omega_1$ và $\omega_2$ cũng có thể là mối liên quan giữa độ chuyển dịch hoá học của một loại hạt nhân trong cùng phân tử, ví dụ phổ $^1H,^1H$-COSY hoặc của hai loại hạt nhân khác nhau trong cùng một phân tử, ví dụ phổ $^1H,^{13}C$-COSY. Đối với phổ $^1H,^1H$-COSY, tín hiệu xuất hiện trên hai phổ sẽ giao nhau ở đường chéo của hình vuông. Khi có hai nhóm tương tác với nhau, ở phổ $^1H,^1H$-COSY sẽ tạo ra hình vuông mà 2 đỉnh nằm trên đường chéo, còn 2 đỉnh còn lại nằm ở ngoài. Ví dụ ở phổ $^1H,^1H$-COSY của 2-butanol quan sát thấy sự tương tác A-B, B-E và C-D được chỉ ra ở 3 nửa hình vuông *AABB*, *BBCC* và *CCDD* *(xem hình 4.29)*. Chính


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

dựa vào các hình vuông này ta có thể tìm thấy sự tương tác giữa các nhóm để có thể xác lập bộ khung của phân tử rồi suy ra công thức cấu tạo của nó.



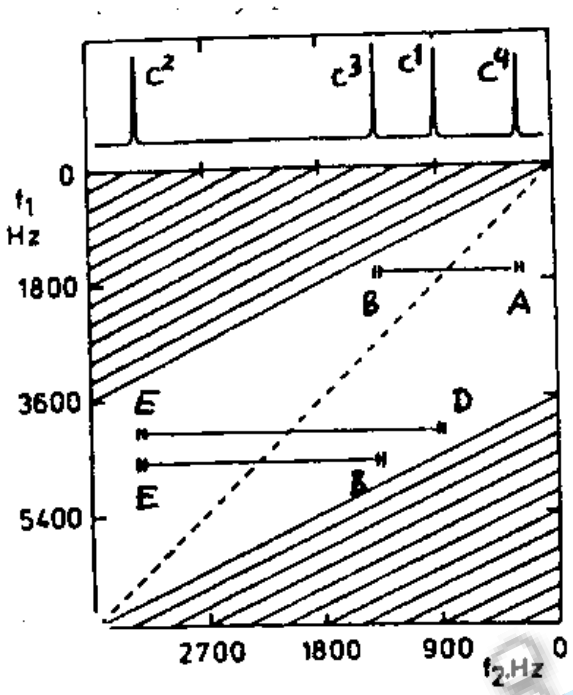

***Hình 4.29** Phổ $^1H$,$^1H$-COSY của 2-butanol.*

Mối liên quan giữa các nhóm hạt nhân từ tương tác với nhau trong phân tử còn được xác định qua phổ 2D-INADEQUATE. Theo phổ này thì tín hiệu của các nhóm tương tác với nhau thể hiện ra ở hai nhóm vạch chấm nằm trong hệ tọa độ hình vuông mà đường chéo của hình vuông đi qua tâm điểm của hai nhóm vạch đó. Ví dụ, trên hình 4.30 thể hiện phổ 2D-INADEQUATE và phổ 1D-$^{13}$C-NMR của 2-butanol. Trên phổ thấy rõ sự tương tác của các nhóm A-B, B-E và D-E có tín hiệu nằm ở hai phía của đường chéo hình vuông mà hai cạnh là $\omega_1$ và $\omega_2$.

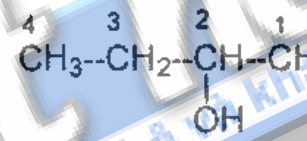
Phổ 2D-INADEQUATE thể hiện đơn giản giúp ta tìm ra nhanh chóng các nhóm tương tác với nhau trong phân tử từ các tín hiệu nằm trên phổ, nhờ đó có thể xác định cấu trúc của phân tử dễ dàng hơn.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.30 Phổ 2D-INADEQUATE và phổ 1D-$^{13}$C-NMR của 2-butanol.*



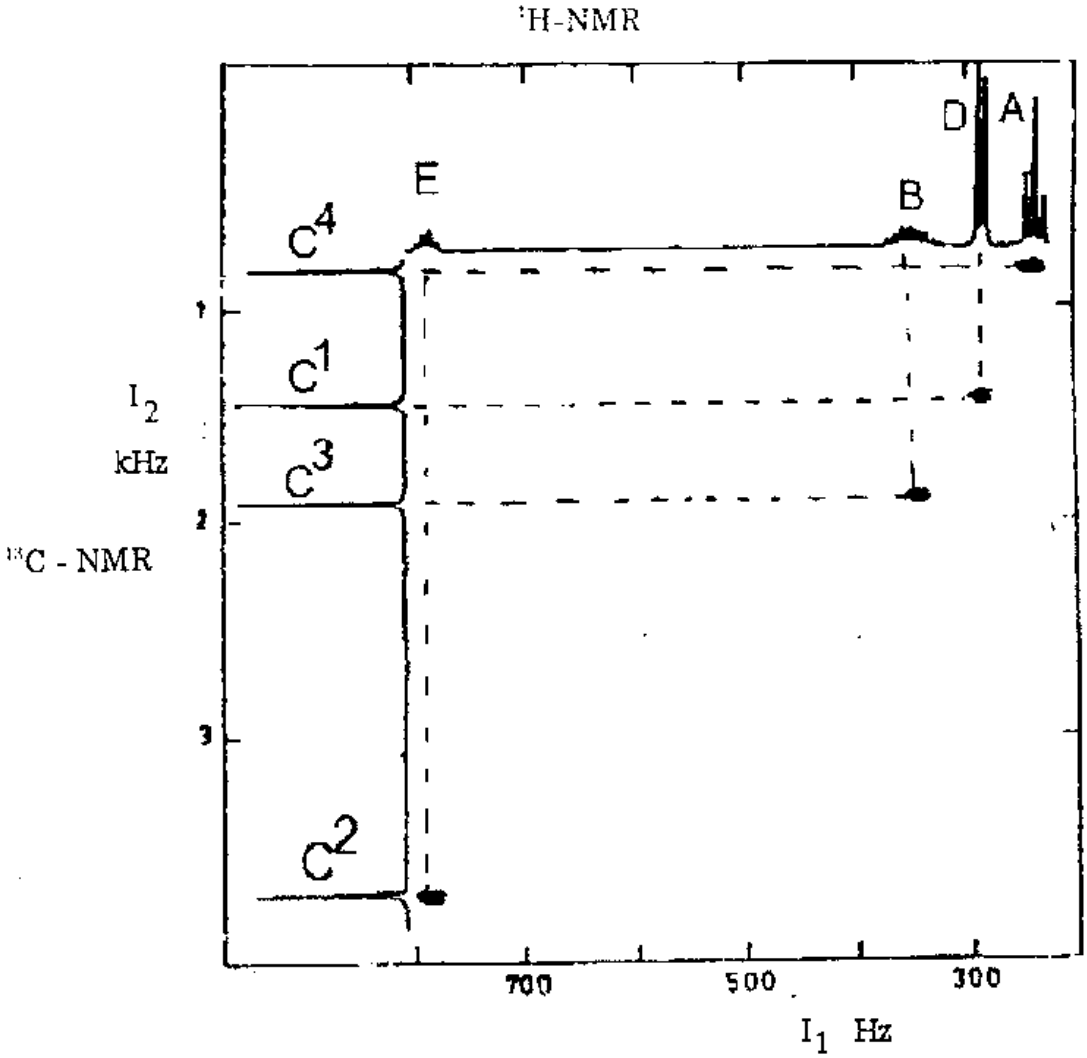

Ngoài ra, mối liên quan $\omega_1$, $\omega_2$ cũng thể hiện ra ở mối liên quan giữa độ chuyển dịch hoá học $\delta$ của hai loại hạt nhân khác nhau như phổ $^1$H,$^{13}$C-HETERO-COSY.

Trên phổ này, một trục biểu diễn phổ $^1$H-NMR, còn trục kia biểu diễn phổ $^{13}$C-NMR. Tín hiệu $^{13}$C ở trên phổ $^{13}$C-NMR và tín hiệu $^1$H của chính nguyên tử C đó ở phổ $^1$H-NMR chiếu xuống hệ tọa độ sẽ có một điểm giao nhau. Ví dụ phổ $^1$H,$^{13}$C-COSY của 2-butanol *(hình 4.31)*, trên phổ thấy có sự giao nhau của $H_A$-$C_4$, $H_B$-$C_3$, $H_E$-$C_2$ và $H_D$-$C_1$. Từ phổ này giúp ta tìm được vị trí tín hiệu phổ tương ứng với mỗi nhóm trong phân tử, và thiết lập được công thức cấu tạo của nó thuận lợi hơn. Loại phổ $^1$H,$^{13}$C-COSY còn được kí hiệu là $^1$H,$^{13}$C-HETERO-COSY.

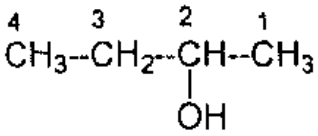
Ket noi
Blog công nghệ để khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



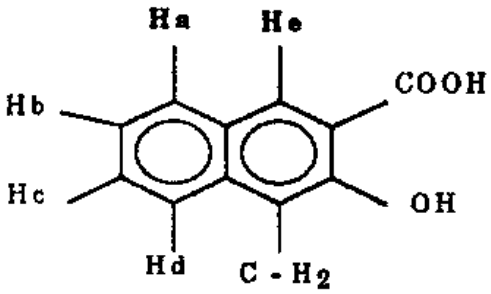

***Hình 4.31*** *Phổ $^1H,^{13}C$-HETERO-COSY của 2-butanol.*

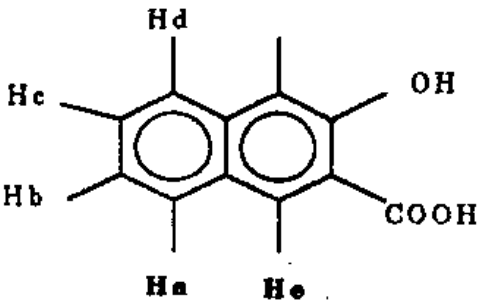



Phổ 2D - NOESY là phổ hai chiều thể hiện sự tương tác của các proton nằm trên các nguyên tử cacbon ở cách xa nhau nhưng có khoảng cách không gian giữa chúng nhỏ hơn 4Å. Cũng giống như phổ $^1H$, $^1H$ - COSY tín hiệu của các proton tương tác nằm ở bốn đỉnh hình vuông, trong đó hai đỉnh chéo nhau nằm trên đường chéo hình vuông của phổ. Ví dụ phổ 2D - NOESY (*hình 4.32*) của axit pamoic chỉ ra sự tương tác của hai proton Ha và He bằng các tín hiệu trên bốn đỉnh hình vuông aa'ee', trong đó hai đỉnh a và e nằm trên đường chéo hình vuông của phổ. Nó tương tự như các tín hiệu của hai proton Hc và Hb tương tác với nhau nằm trên bốn đỉnh của hình vuông bb'cc'. Như vậy, trên phổ NOESY vẫn phát hiện được tín hiệu của các proton liền nhau tương tác với nhau như trong phổ $^1H$, $^1H$ - COSY.

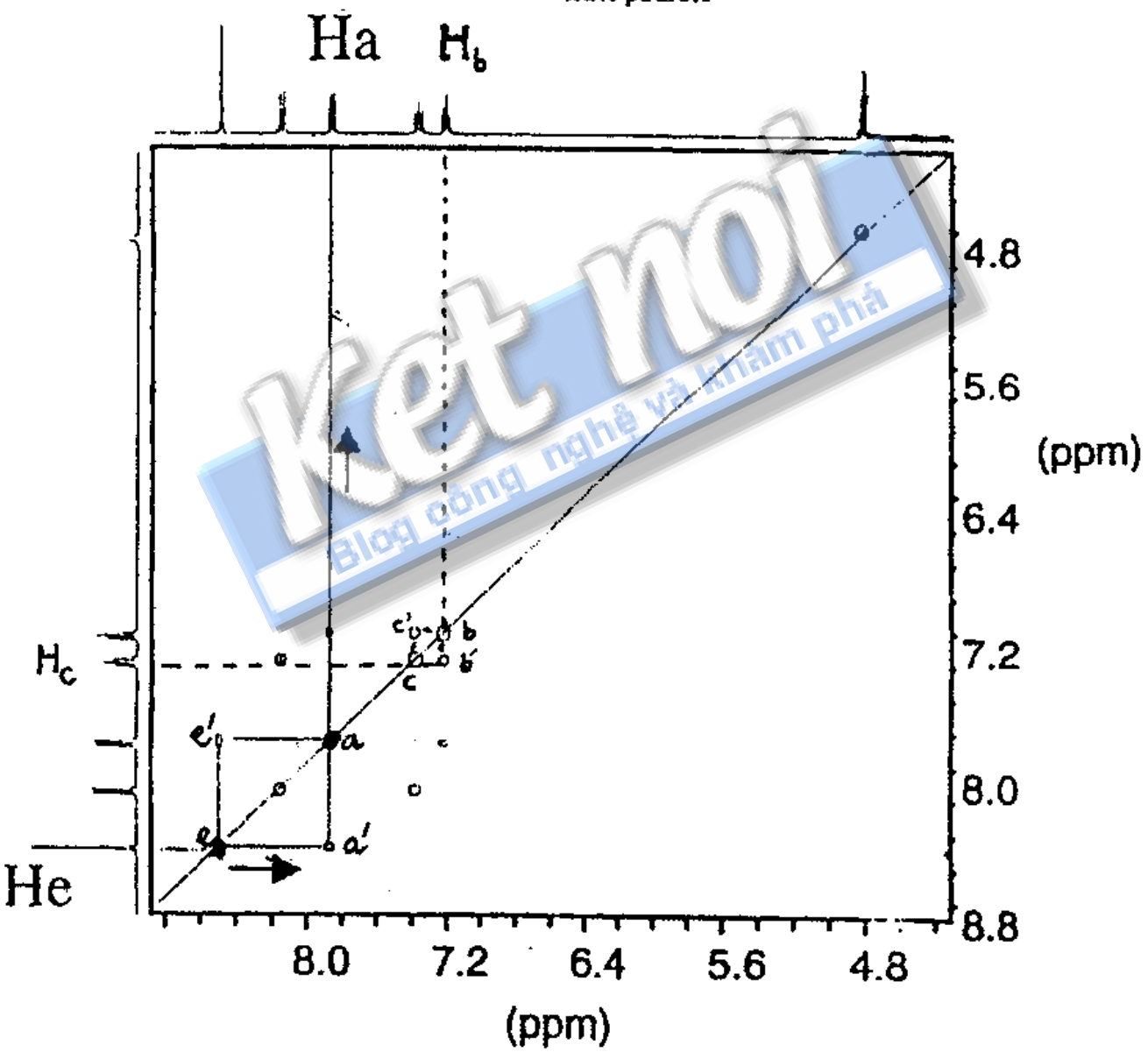


https://tieulun.hopto.org




Axit pamoic



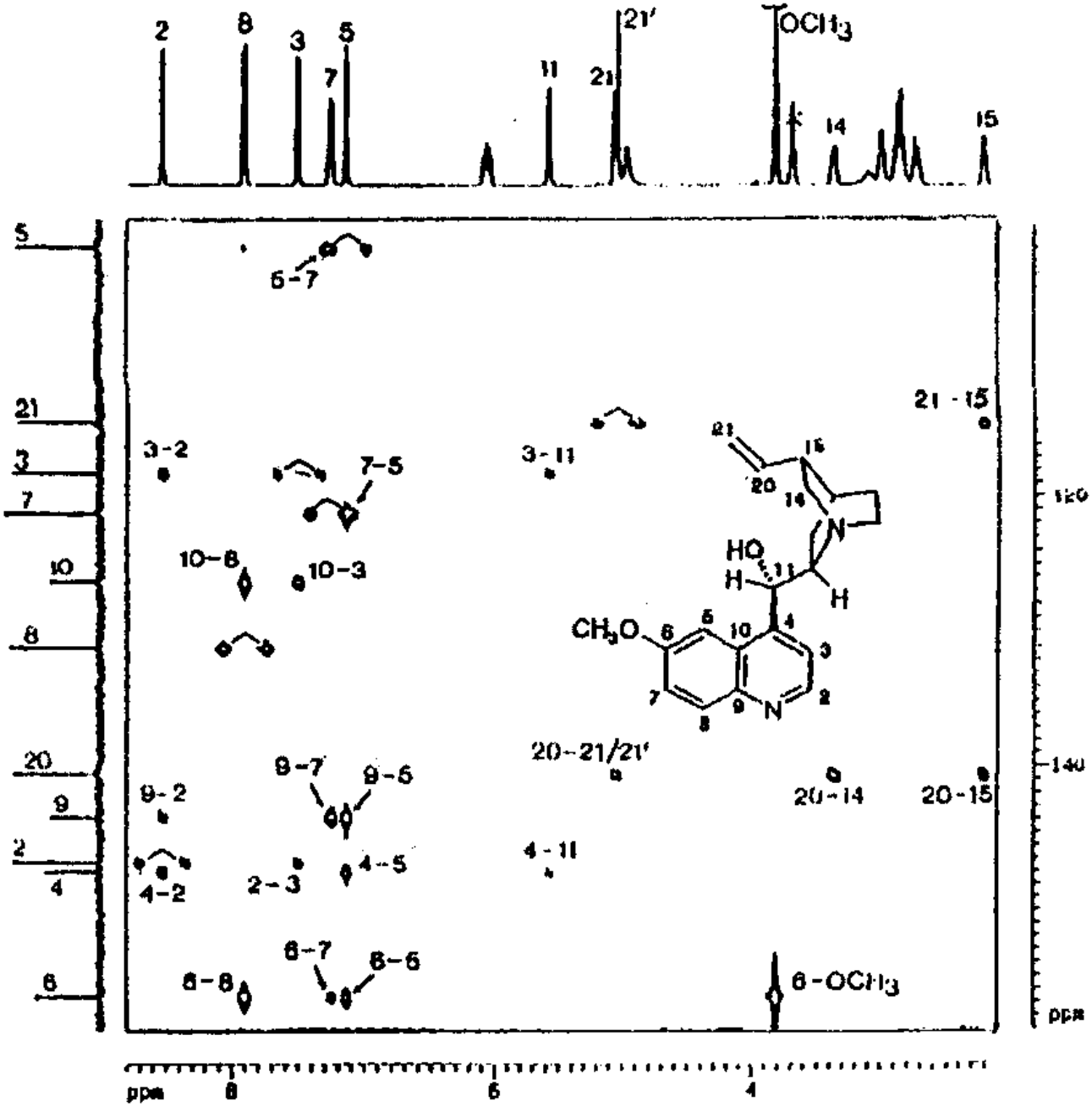

*Hình 4.32. Phổ 2D – NOESY của axit pamoi*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Phổ HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) và phổ COLOC (Correlation spectroscopy for Long-Rang Coupling) thể hiện mối liên quan của tín hiệu proton $^{1}H$ ở một nguyên tử $^{13}C$ với tín hiệu của nguyên tử $^{13}C$ khác ở cách xa nó 2, 3 liên kết là tương tác xa khác với phổ HETCOR hay HMQC là thể hiện mối liên quan của $^{1}H$ và $^{13}C$ liên kết trực tiếp với nhau. Giữa phổ COLOC và HMBC cũng có sự khác biệt, phổ HMBC thể hiện mối tương tác của $^{1}H$ với nguyên tử $^{13}C$ bậc 2, bậc 3 và bậc 4, còn phổ COLOC thể hiện mối tương tác của $^{1}H$ với nguyên tử $^{13}C$ bậc 4.

Ví dụ phổ HMBC của quinidin (hình 4.33), từ công thức và đọc trên phổ có thể nhận ra một cách không khó khăn mối liên quan C và H ở cách xa nhau, chẳng hạn C-9 tương tác với H-2, H-7, H-5; C-6 tương tác với H-8, H-7, H-5 hoặc đảo lại thấy H-7 tương tác với C-5, C-9 và C-6 hay H-15 tương tác với C-21 và C-20. Ở đây C-21 là C bậc 2, C-5 và C-20 là C bậc 3 còn C-9 là C bậc 4.

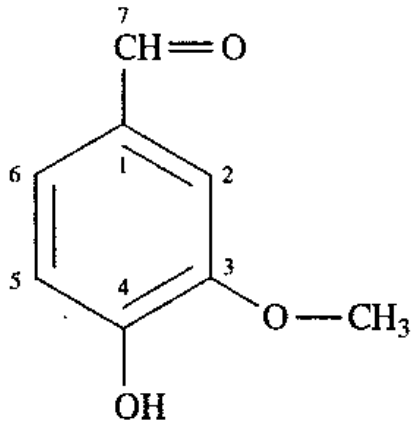



*Hình 4.33. Phổ HMBC của quinidin (500Mz)*

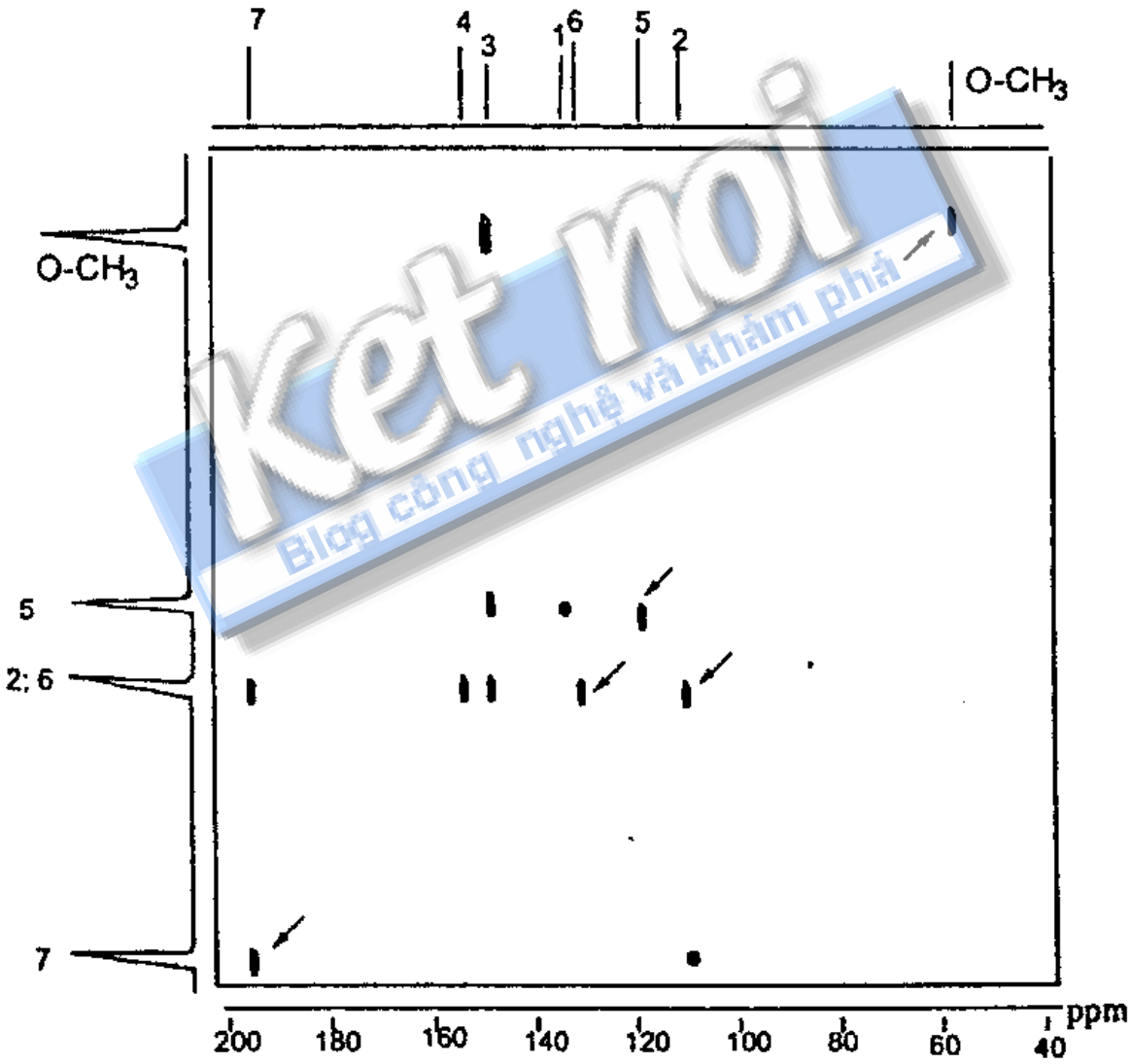


https://tieulun.hopto.org

Hình 4.34 chỉ ra phổ COLOC của vanalin, trên phổ thấy rõ sự tương tác của $^{5}H$ với $^{1}C$ và $^{4}C$, $^{2}H$ với $^{3}C$ và $^{4}C$, $O–CH_3$ với $^{3}C$ trong đó 1C, $^{3}C$ và $^{4}C$ đều là C bậc 4.




Vanilin




Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

***Hình 4.34.*** *Phổ COLOC của vanilin*



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 4.11. Phương pháp phổ cộng hưởng spin electron

Phổ cộng hưởng spin electron (ESR, Electron spin resonance) hay phổ cộng hưởng thuận từ electron (EPR, Electron paramagnetic resonance) được sử dụng để nghiên cứu nguyên tử hay phân tử có chứa electron độc thân.

### 4.11.1. Năng lượng cộng hưởng của electron.

Các gốc tự do cũng như nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp đều chứa electron độc thân. Các electron có số lượng tử spin electron $s = \frac{1}{2}$, số lượng từ $m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ nên cũng thể hiện tính từ giống như hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$; tức là chúng cũng có momen từ $\mu_s$ với:

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)}\,.\,\beta \qquad (4.14)$$

Ở đây g được gọi là yếu tố g của electron, $\beta$ là manheton Bohr. Khi đặt các electron độc thân vào từ trường ngoài thì momen từ của nó cũng bị xoay hướng theo hướng song song với từ trường ngoài, nhưng khác với các hạt nhân từ ở chỗ momen từ của các electron độc thân có $m_S = -\frac{1}{2}$ sẽ quay theo hướng cùng chiều với từ trường ngoài $B_o$ và chiếm mức năng lượng thấp $E_1$, còn các momen từ có $m_S = +\frac{1}{2}$ sẽ quay theo hướng ngược chiều với từ trường ngoài và chiếm mức năng lượng cao $E_2$.

Hiệu số giữa hai mức năng lượng đó ký hiệu là $\Delta E$ có giá trị là:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g\beta B_o = h\nu \qquad (4.15)$$

do đó:

$$\nu = \frac{g\beta B_o}{h} \qquad (4.16)$$

Ở đây $\beta$ được gọi là manheton Bohr có giá trị:

$$\beta = \frac{eh}{4\Pi mc}$$

với e là điện tích của electron, h là hằng số plank, c là tốc độ ánh sáng, m là khối lượng electron.

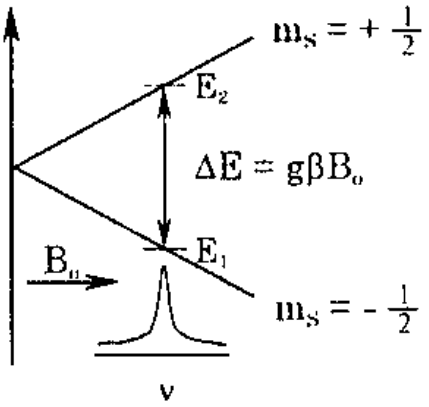
Thay các giá trị tương ứng vào tính được $\beta = 9{,}273 \times 10^{-21}$ erg.G$^{-1}$

$B_o$ là cường độ từ trường ngoài, đối với các gốc tự do g có giá trị bằng 2,0023.

Hình 4.35 chỉ ra sự phân tách mức năng lượng của momen từ electron trong từ trường ngoài, electron có $m_s = -\frac{1}{2}$ chiếm mức năng lượng thấp $E_1$, còn electron có $m_s = +\frac{1}{2}$ chiếm mức năng lượng cao $E_2$.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.35. Sơ đồ phân tách mức năng lượng của momen từ electron trong từ trường $B_o$.*

ΔE được gọi là năng lượng cộng hưởng và ν được gọi là tần số cộng hưởng của electron độc thân. Cần chú ý là các giá trị ΔE và ν chỉ xuất hiện khi có mặt electron độc thân trong nguyên tử hay phân tử. Tương tự các hạt nhân từ trong từ trường ngoài tỉ lệ giữa các electron độc thân chiếm mức năng lượng cao và chiếm mức năng lượng thấp trong từ trường ngoài cũng tuân theo sự phân bố Boltzman. Nếu gọi N⁺ là số hạt electron chiếm mức năng lượng cao và N⁻ là số hạt electron chiếm mức năng lượng thấp thì ta có tỉ số:

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \qquad (4.17)$$

Ở đây ΔE là hiệu số giữa hai mức năng lượng, T là nhiệt độ tuyệt đối còn K là hằng số Boltzman.

**4.11.2. Cấu trúc của phổ ESR.**

Phổ cộng hưởng spin electron được xác định qua các thông số:

1. Yếu tố g.
2. Bề rộng vân phổ.
3. Cấu trúc siêu tinh tế.
4. Cấu trúc tinh tế.

Yếu tố g của các electron tự do có giá trị g = 2,0023, còn các electron độc thân trong phân tử có yếu tố g nằm trong khoảng từ 1 đến 6. Đối với các tinh thể yếu tố g của chúng còn phụ thuộc vào sự định hướng của trục tinh thể với hướng từ trường ngoài $B_o$.

Bề rộng vân phổ được xác định là bề rộng một nửa vân hấp thụ $\Delta\nu_{1/2}$ hay là khoảng cách ngắn nhất giữa hai điểm cực đại và cực tiểu gần nhau của phổ đường cong đạo hàm (*hình 4.36*).

***Hình 4.36.** Đường cong hấp thụ (a) và đường cong đạo hàm (b) của phổ ESR. $I_{(\nu)}$ là cường độ tín hiệu phổ, $\Delta\nu_{1/2}$ là bề rộng vân phổ.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Bề rộng vân phổ của phổ ESR lớn hơn của phổ $^1$H-NMR do thời gian hồi phục spin của electron ngắn hơn của proton.

Cấu trúc tinh tế chỉ xuất hiện ở những phân tử có chứa nhiều electron độc thân như trong tinh thể và nó có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu vật lí chất rắn hơn là trong hóa học.

Cấu trúc siêu tinh tế xuất hiện do sự tương tác giữa spin của electron độc thân với spin hạt nhân của cùng phân tử; vì vậy phổ cấu trúc siêu tinh tế thể hiện mối liên quan chặt chẽ giữa cấu tạo phân tử và cấu trúc phổ. Thông thường cấu trúc siêu tinh tế xuất hiện qua sự tương tác giữa electron độc thân với hạt nhân proton $^1$H; $^{19}$F ($I = \frac{1}{2}$); $^{14}$N ($I = 1$).

Hằng số tương tác siêu tinh tế của electron độc thân với spin hạt nhân có dạng:

$$AIS$$

Ở đây A là hằng số tương tác, I là số lượng tử spin hạt nhân và S là số lượng tử spin electron. Đối với hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ có hai số lượng tử từ là $m_I = +\frac{1}{2}$ và $m_I = -\frac{1}{2}$, còn electron cũng có $S = \frac{1}{2}$ nên có hai số lượng tử từ $m_S = +\frac{1}{2}$ và $m_S = -\frac{1}{2}$. Do sự tương tác này nên ở đây năng lượng cộng hưởng của electron phân tách thành hai mức:

$$\Delta E_1 = g\beta B_o - \frac{A}{2} = h\nu_1 \qquad (4.18)$$

$$\Delta E_2 = g\beta B_o + \frac{A}{2} = h\nu_2 \qquad (4.19)$$

Để giữ tần số cộng hưởng của electron không thay đổi cần phải thay đổi cường độ từ trường Bo, do đó phương trình (4.18) và (4.19) có thể viết:

$$h\nu = g\beta B_1 + \frac{A}{2} \qquad (4.20)$$

và

$$h\nu = g\beta B_2 - \frac{A}{2} \qquad (4.21)$$

Từ hai phương trình trên có thể biến đổi thành:

$$B_1 = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{A}{2g\beta} \qquad (4.22)$$

$$B_2 = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{A}{2g\beta} \qquad (4.23)$$

Rút ra

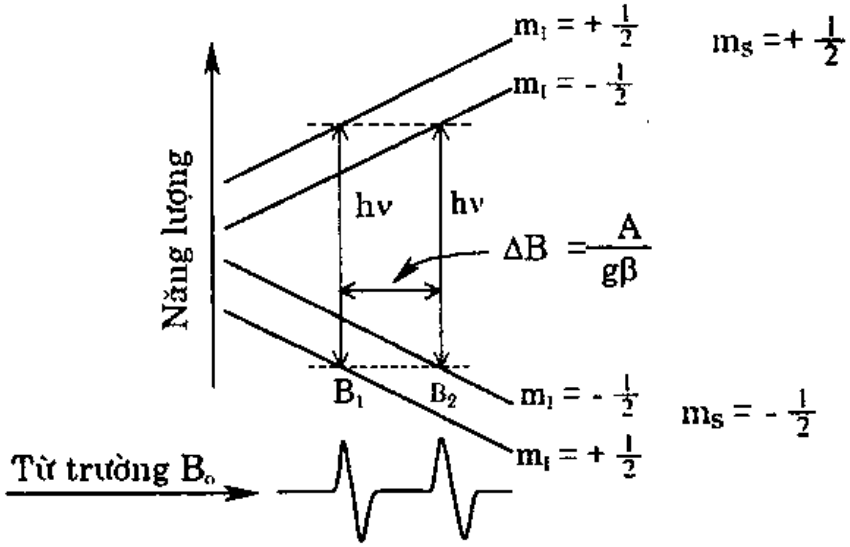
$$\Delta B = B_2 - B_1 = \frac{A}{g\beta}$$

Hình 4.37 biểu diễn sự phân tách từ trường $B_1$ và $B_2$ do sự tương tác của spin electron hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$. Theo qui tắc sự phân tách này phải bảo đảm $\Delta m_I = 0$ và $\Delta m_S = \pm 1$. Tương ứng với hai giá trị từ trường $B_1$ và $B_2$ cũng nhận được hai tín hiệu phổ ESR bởi vì ở đây phổ



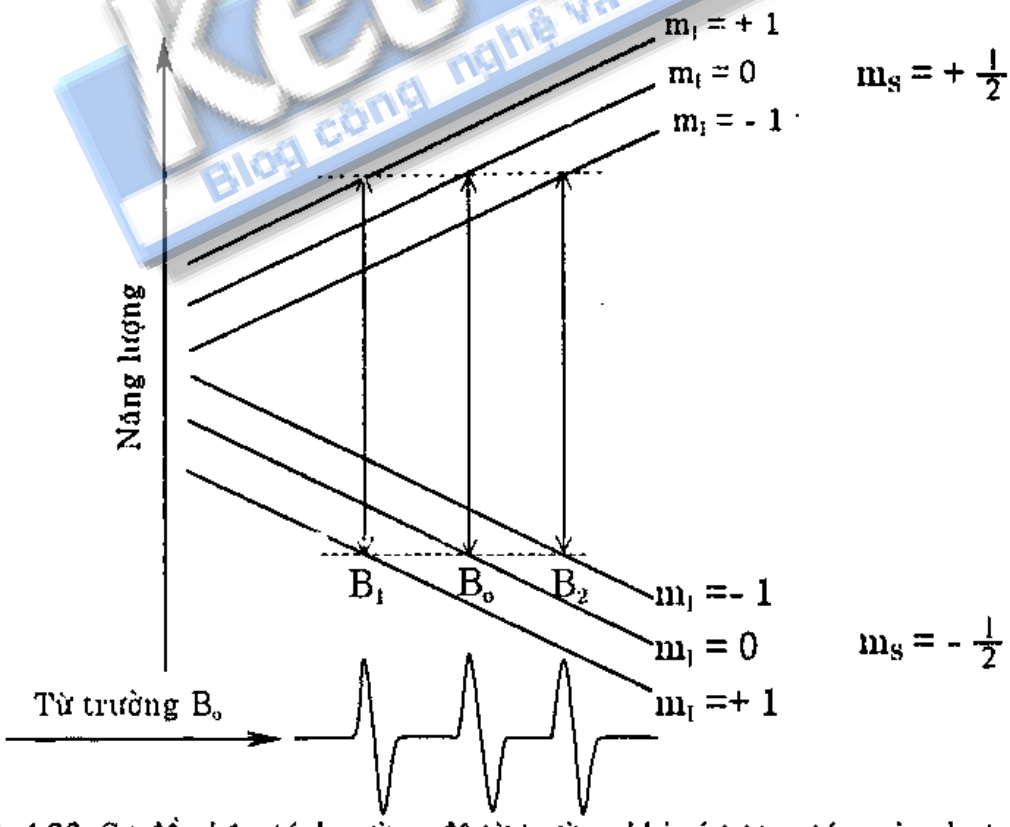
https://tieulun.hopto.org

được ghi theo phương pháp quét trường, nó khác với phổ NMR được ghi theo phương pháp quét tần số và giá trị từ trường B được tính theo đơn vị gaus (G).




***Hình 4.37** Sơ đồ phân tách cường độ từ trường khi có tương tác spin electron với spin hạt nhân $I = \frac{1}{2}$ ($^1H$).*

Trường hợp spin electron tương tác với spin hạt nhân có I = 1 ($^{14}N$) sẽ phân tách thành 3 mức từ trường $B_1$, $B_o$ và $B_2$. Sự phân tách này là do tuân theo qui tắc số mức bội bằng 2I + 1, cho nên khi I = 1 có 2 x 1 + 1 = 3 mức. Từ đó cũng xuất hiện ba tín hiệu trên phổ ESR tương ứng (*hình 4.38*) do sự tương tác của spin electron với spin hạt nhân có I = 1. Theo qui tắc, sự phân tách này phải bảo đảm $\Delta m_I = 0$ và $\Delta m_S = \pm 1$.

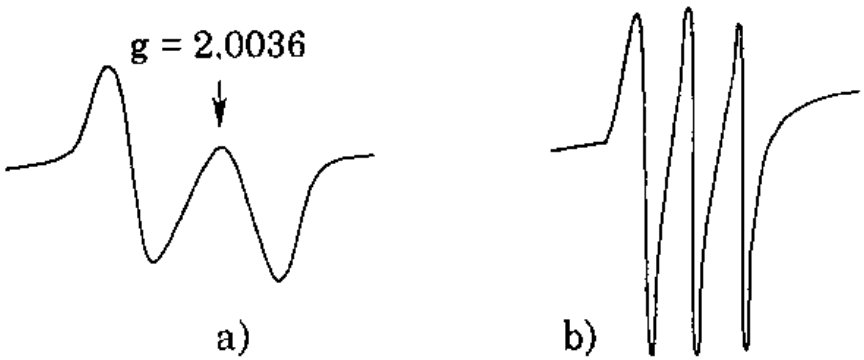



***Hình 4.38.** Sơ đồ phân tách cường độ từ trường khi có tương tác spin electron với spin hạt nhân có I = 1 ($^{14}N$) và cấu trúc siêu tinh tế của phổ ESR.*


https://tieulun.hopto.org

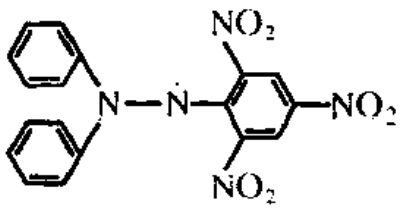
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Ví dụ minh họa cho hai trường hợp trên là phổ ESR của gốc ȮH là một đuplet ($^1$H có I = $\frac{1}{2}$) còn của gốc ȮD là một triplet (D có I = 1) do sự tương tác của electron độc thân với hạt nhân $^1$H và D (Hình 4.39).




***Hình 4.39.** Phổ kích thích tia γ ở 70°K a) ȮH b) ȮD*

Trường hợp một electron độc thân tương tác với nhiều hạt nhân từ cùng loại thì cấu trúc tinh tế của phổ ESR gồm (2nI + 1) đỉnh, trong đó n là số hạt nhân từ và I là số lượng tử spin của hạt nhân từ.

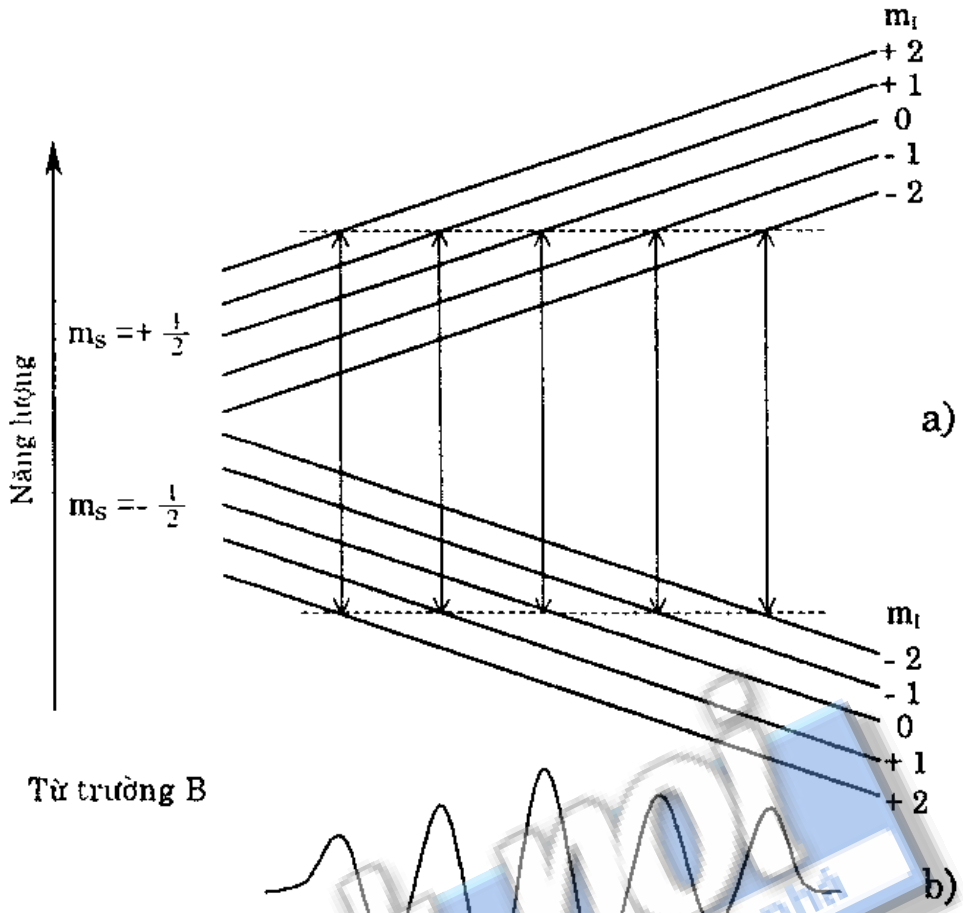



DPPH

Ví dụ gốc 1,1-diphenyl-2-picrylhidrazin (DPPH) có một electron độc thân tương tác với hai hạt nhân $^{14}$N (I = 1) nên cấu trúc phổ siêu tinh tế ESR của nó gồm có 2 x 2 x 1 + 1 = 5 đỉnh như phổ thực nghiệm chỉ ra ở DPPH hình 4.40. Tỉ lệ chiều cao của các đỉnh là 1 : 2 : 3 : 2 : 1 và yếu tố g = 2,0036.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 4.40. Sơ đồ phân tách các mức cường độ từ trường B (a) và cấu trúc phổ siêu tinh tế của DPPH (b)*

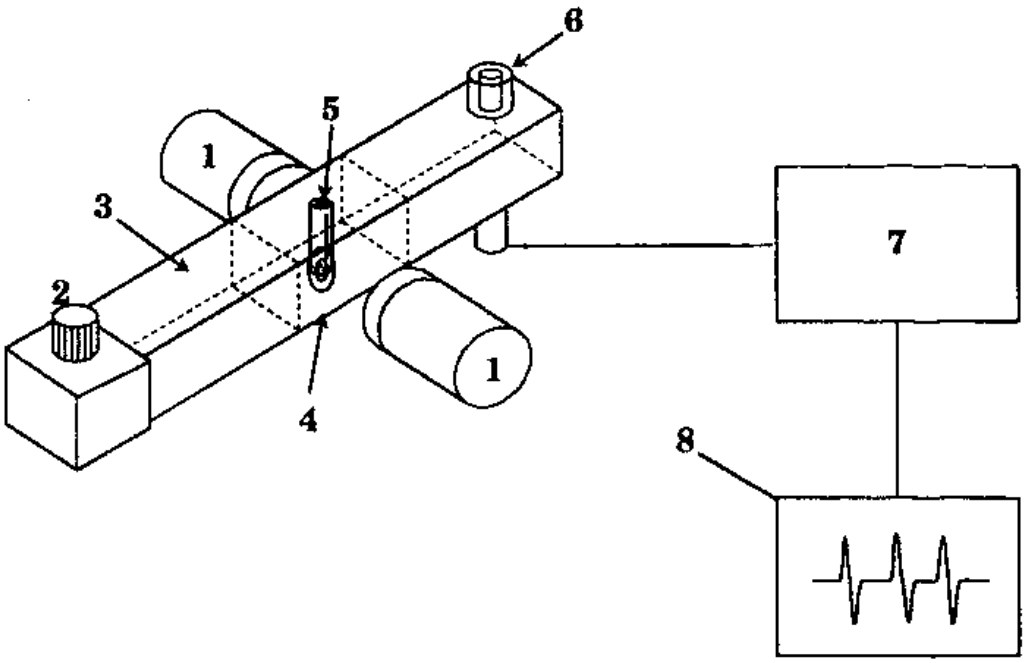
### 4.11.3. Kĩ thuật thực nghiệm

Phổ kế cộng hưởng spin electron loại đơn giản như sơ đồ dưới đây (hình 4.41) gồm các bộ phận sau:

1. Nam châm tạo ra từ trường Bo
2. Klistron phát ra bức xạ vi sóng
3. Ống dẫn vi sóng hình trụ vuông có hộp cộng hưởng đựng mẫu đo.
4. Đêtectơ tinh thể
5. Bộ khuyếch đại và ghi tín hiệu.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 4.41. Sơ đồ đơn giản của phổ kế cộng hưởng spin electron*

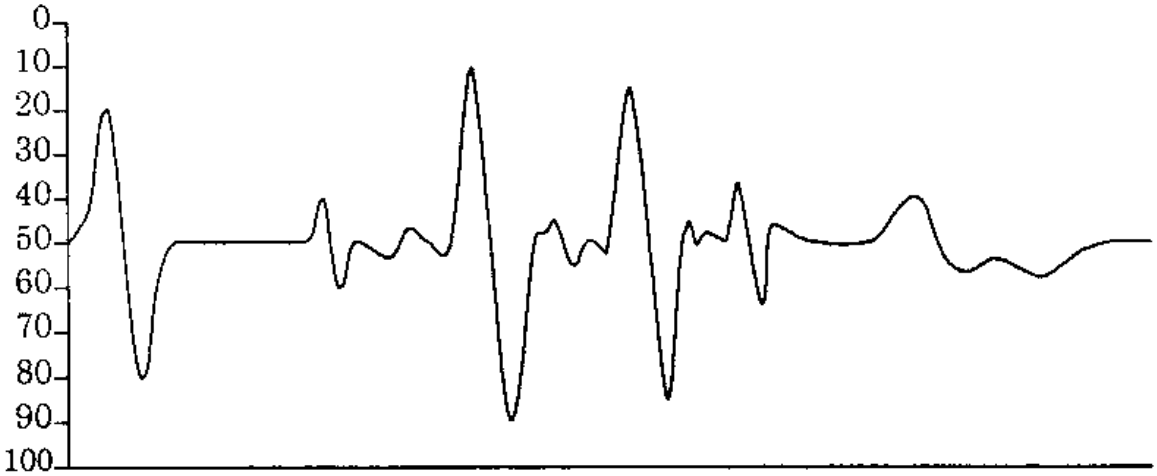
1. Nam châm
2. Klistron
3. Ống dẫn vi sóng
4. Hộp cộng hưởng
5. Mẫu đo
6. Đêtectơ tinh thể
7. Khuyếch đại
8. Tự ghi phổ.

Nam châm đòi hỏi có độ ổn định và đồng nhất cao, thực tế thường dùng loại có cường độ từ trường 13 kG, khi đó tần số cộng hưởng của electron là 36 GHz (tương ứng với chiều dài sóng $\lambda$ = 8mm nằm trong vùng vi sóng). Ống Klistron phát bức xạ vi sóng đi qua ống dẫn vi sóng đến hộp cộng hưởng kích thích mẫu. Tín hiệu cộng hưởng sinh ra được dẫn đến bộ đêtectơ tinh thể để thu lại, rồi khuyếch đại đưa sang bộ xử lí vi tính và ghi kết quả. Do tín hiệu cộng hưởng trong phổ ESR có khả năng phân tách cao, từ 1 đến 20 G (trong phổ $^1$H-NMR khả năng phân tách tín hiệu cộng hưởng chỉ khoảng 1 mG hoặc nhỏ hơn) do đó đòi hỏi khoảng quét từ trường rất lớn. Chẳng hạn với phổ kế ESR có tần số 9,5 GHz đòi hỏi quét từ trường một khoảng từ 50 đến 5500 G. Chính vì lẽ đó ở phổ kế NMR người ta sử dụng phương pháp quét tần còn trong phổ kế ESR phải dùng phương pháp quét trường như phương trình (4.22) và (4.23) đã dẫn ra.



https://tieulun.hopto.org

Do tín hiệu có cường độ yếu nên phổ ESR được ghi theo phương pháp dẫn xuất như chỉ ra ở hình 4.42.



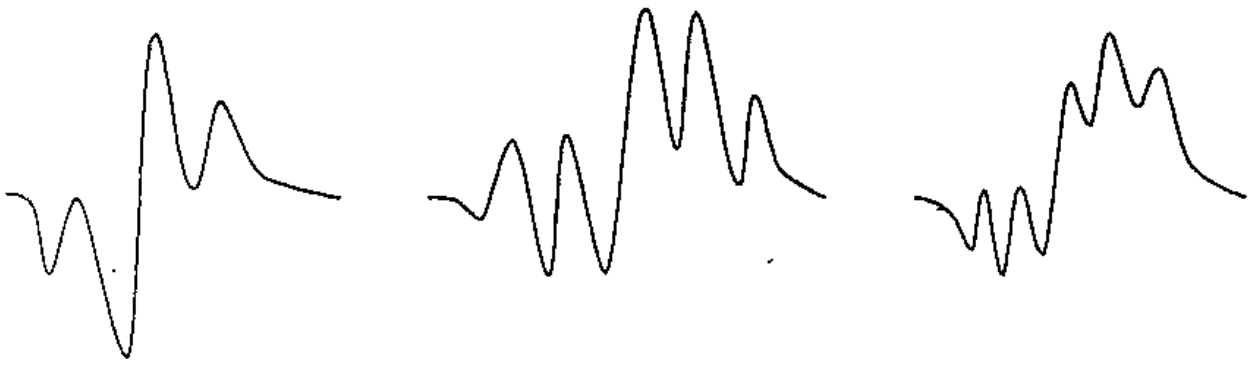

*Hình 4.42. Phổ ESR của $CH_3OD$ kích thích bằng tia tử ngoại.*

### 4.11.4. Ứng dụng

Phổ ESR được sử dụng để nghiên cứu các hệ chứa electron độc thân như các gốc tự do, các hợp chất mà liên kết của nó dễ dàng bị bẻ gãy qua chiếu xạ hay điện li để tạo ra các gốc tự do, các nguyên tử hay phân tử có chứa electron độc thân như nguyên tử hidro, nitơ, phân tử NO, các phân tử có tính thuận từ như $O_2$, các nguyên tử của nguyên tố chuyển tiếp có vỏ electron chưa đầy, các kim loại và bán dẫn có tính thuận từ do có các electron dẫn điện.

Phổ ESR còn được sử dụng để nghiên cứu các gốc xuất hiện trong quá trình phản ứng, từ đó có thể giải thích được cơ chế phản ứng và tìm ra các điều kiện tối ưu cho phản ứng. Điều này có ý nghĩa rất lớn khi nghiên cứu phản ứng polime hóa.

Ví dụ khi chiếu tia γ vào phân tử metanol $CH_3OH$ và ghi phổ ESR ở 77°K nhận được một triplet (*hình 4.43a*) do sự hình thành gốc $\dot{C}H_2OH$, còn khi chiếu tia γ vào phân tử etanol $CH_3CH_2OH$ và cũng ghi phổ ESR ở 77°K nhận được một quintet (*hình 4.43b*) do hình thành gốc $CH_3\dot{C}HOH$



a) b) c)

*Hình 4.43. Phổ ESR ở 77°K khi kích thích bằng tia γ của*

a) $CH_3OH$ b) $CH_3CH_2OH$ c) $CH_3CH_2CH_2OH$



https://tieulun.hopto.org

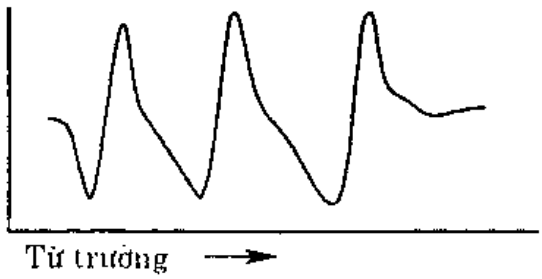
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Sở dĩ gốc $\dot{C}H_2OH$ cho một triplet vì có sự tương tác của electron độc thân với hai hạt nhân $^1H$ nằm trên cacbon $\dot{C}H_2$ - theo quy tắc số vạch tối đa bằng $2I + 1 = 2\times\frac{1}{2} + 1 = 3$. Trong khi đó gốc $CH_3\dot{C}H_2OH$ cho một quintet vì electron tự do đã tương tác với hai hạt nhân $^1H$ của nhóm $\dot{C}H_2$ và ba hạt nhân $^1H$ của nhóm $CH_3$ bên cạnh. Hằng số tương tác $a_\alpha$, $a_\beta$ khác nhau:

| | $a_\alpha$ (G) | $a_\beta$ (G) |
|---|---|---|
| $\dot{C}H_2OH$ | 17,38 | |
| $CH_3\dot{C}HOH$ | 15,40 | 22,22 |
| $CH_3CH_2\dot{C}HOH$ | 15,06 | 21,40 |

Gốc $CH_3CH_2\dot{C}HOH$ cũng cho một quintet như $CH_3\dot{C}HOH$ nhưng hằng số tương tác a khác nhau.

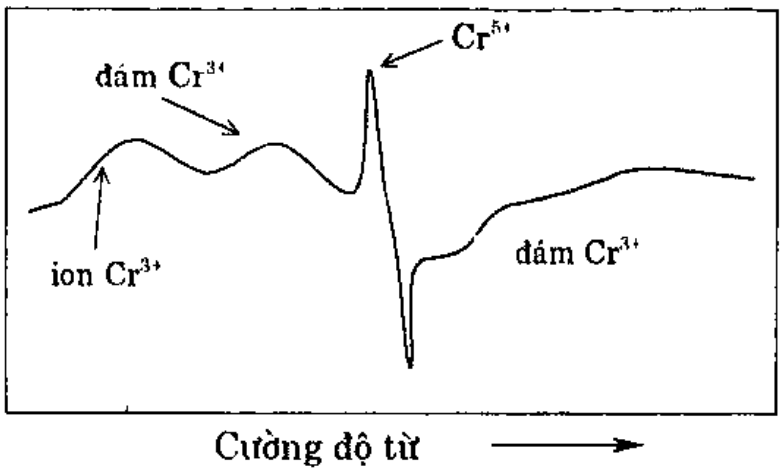
Phổ ESR có ý nghĩa quan trọng đối với nghiên cứu cấu tạo của phức. Ví dụ phổ ESR của phức $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ cho một triplet do sự tương tác của một electron độc thân của nguyên tử Fe với hạt nhân $^{14}N$ của NO có I = 1 (*hình 4.44*)




***Hình 4.44.** Phổ ESR của ion phức $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$*

Phổ ESR cũng được dùng trong nghiên cứu cấu tạo xúc tác, ví dụ phổ ESR của xúc tác crôm - nhôm ghi ở trường từ 0 đến 6000 Gaus chỉ ra ở hình 4.45 cho ta thấy sự phân biệt các trạng thái hóa trị khác nhau.

Một đám rộng ở g = 2 chỉ ra sự có mặt của một nhóm ion $Cr^{3+}$, còn một đỉnh nhọn chứng tỏ sự có mặt của ion $Cr^{5+}$ riêng rẽ, đỉnh ở trường thấp gần 1600 Gaus chỉ ra sự có mặt của ion $Cr^{3+}$ tách biệt (*hình 4.45*).




***Hình 4.45.** Phổ ESR của xúc tác crôm - nhôm*



https://tieulun.hopto.org

Ngoài ra phổ ESR cũng được sử dụng để xác định trạng thái oxy hóa của kim loại, xác định các ion kim loại và nghiên cứu các quá trình sinh học.

**4.11.5. Bài tập áp dụng**

1/. Tính tần số cộng hưởng của electron độc thân trong từ trường 3000 G (0,3 T)

Giải: Từ phương trình (4.15) ta có:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_o$$

Ở đây: $g = 2$, $b = 9,274 \times 10^{24}\ JT^{-1}$

$B_o = 0,3$ T và $h = 6,627 \times 10^{-34}$ J.s

$$\nu = \frac{g\beta B_o}{h} = \frac{2 \times 9,274 \times 10^{-34} JT^{-1} \times 0,3T}{6.627 \times 10^{-24} J.s}$$

$$= 8,397 \times 10^{9}\ Hz = 8397\ MHz = 8,397\ GHz$$

2/. Tính cường độ từ trường nam châm của phổ kế cộng hưởng spin electron (ESR) có tần số cộng hưởng là 35.000 MHz.

Giải: Từ phương trình (4.15) ta có:

$$B_o = \frac{h\nu}{g\beta}$$

Ở đây: $g = 2$, $\beta = 9,274 \times 10^{-24}$ Js

$h = 6,627 \times 10^{-34}$ Js , $\nu = 35000$ MHz

$= 35 \times 10^{9}$ Hz

Thay vào có:

$$B_o = \frac{6,627 \times 10^{-34} Js \times 35 \times 10^{9}}{2 \times 9.274 \times 10^{-24} JT^{-1}}$$

$$B_o = 1,250\ T$$

3/. Tính giá trị g của một gốc metyl $\dot{C}H_3$ biết tần số cộng hưởng của nó là 9230 MHz khi đo trong phổ kế ESR có cường độ từ trường $B_o$ là 3290 G (0,3290 T).

Giải: Từ phương trình (4.15) có:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_o}$$

$$g = \frac{6,627 \times 10^{-34} Js \times 9.230 \times 10^{9} s^{-1}}{9.274 \times 10^{-24} JT^{-1} x}$$

$$g = 2,004729$$

4/. Phổ ESR của nguyên tử H đo bằng phổ kế ESR có tần số 9300 MHz, nhận được hai đỉnh ở 3570 G và 3044 G. Tính hằng số tương tác siêu tinh tế của nguyên tử H.

Giải: Hằng số siêu tinh tế của nguyên tử H bằng:

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

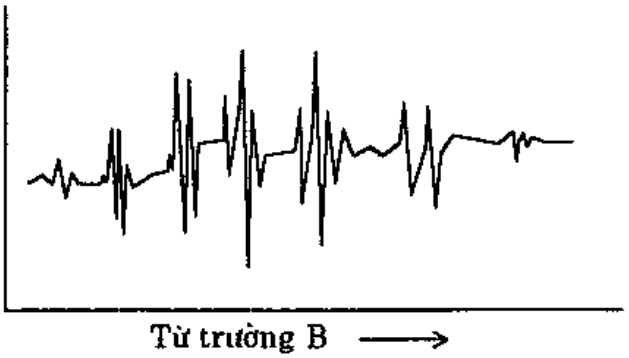


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$$a = 3570\ G - 3044\ G = 526\ G$$

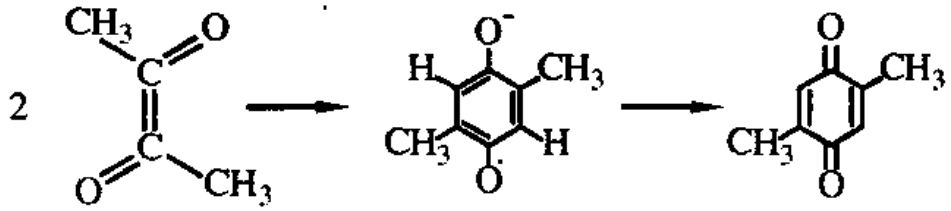
5/. Phổ ESR của sản phẩm phản ứng ngưng tụ điaxetylbenzoquinon trong sự có mặt của bazơ chỉ ra ở hình 4.46. Hãy giải thích sự liên quan giữa cấu tạo chất và cấu trúc phổ.




***Hình 4.46***

Giải:

Phổ ESR chỉ xuất hiện khi phân tử có mặt electron độc thân cho nên trong phản ứng phải tồn tại một dạng gốc như là một sản phẩm trung gian theo sơ đồ sau:




( I ) ( II )

Phổ ESR là của gốc (I), gốc này có electron độc thân nằm trên một nguyên tử oxi tương tác với 6 H của hai nhóm $CH_3$ và 2 H của vòng benzen. Theo qui tắc vạch bội bằng (2nI + 1) thì electron độc thân tương tác với 6 H cho 7 đỉnh, nhưng mỗi đỉnh lại tương tác với 2 H của vòng benzen trở thành nhóm triplet (3 đỉnh), như vậy cấu trúc phổ ESR siêu tinh tế của nó gồm 7 nhóm đỉnh triplet. Phổ ESR thực nghiệm dẫn ra ở trên cũng gồm 7 nhóm đỉnh, nhưng các nhóm ở ngoài chỉ rõ hai đỉnh, do cường độ yếu đã không ghi được đỉnh thứ ba.

6/. Chất nào dưới đây cho tín hiệu trên phổ ESR

a) H b) $H_2$ c) $Na^+$ d) Cl e) $\dot{C}H_3$

f) $NO_2$ g) $CO_2$ h) $Fe^{2+}$ i) $Fe^{3+}$ k) $Cu^{2+}$

Giải:

a) Nguyên tử H có một electron độc thân ($1s^1$) do đó có phổ ESR.

b) Phân tử $H_2$ không có electron độc thân ($1s\ \sigma g)^2$ do đó không có phổ ESR.

c) Na+ không có electron độc thân ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) do đó không có phổ ESR.

d) Nguyên tử Cl có electron độc thân ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$) do đó có phổ ESR.

e) Gốc $\dot{C}H_3$ có electron độc thân nên có phổ ESR.



https://tieulun.hopto.org

f) Phân tử $NO_2$ có tổng số 23 electron, trong đó có 17 electron hóa trị, có electron độc thân nên có phổ ESR.

g) Phân tử $CO_2$ không có electron độc thân nên không có phổ ESR.

h) Ion $Fe^{2+}$ có cấu hình electron 2 8 14, không có electron độc thân nên không có phổ ESR.

i) Ion $Fe^{3+}$ có cấu hình electron 2 8 13, có electron độc thân do đó có phổ ESR.

k) Ion $Cu^{2+}$ có cấu hình electron 2 8 17, có electron độc thân nên có phổ ESR.

7/. Vanadyl axetylaxetonat có phổ ESR gồm 8 đỉnh. Hãy tính spin I của hạt nhân $^{51}V$.

Giải:

Ion $VO^{2+}$ có electron độc thân, nó tương tác với spin hạt nhân $^{51}V$, số mức tách ra là:

$2I + 1 = 8$ (Do đó có 8 đỉnh phổ)

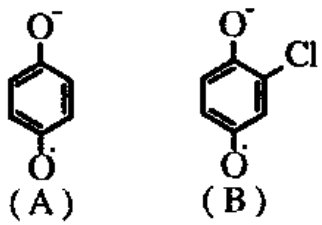
hay $I = \frac{8-1}{2} = \frac{7}{2}$

8/. Phổ ESR của ion phức $[Mo(CN)_8]^{3-}$ gồm một đỉnh. Nếu mẫu được làm giàu $^{13}C$ thì phổ ESR của nó sẽ gồm 9 đỉnh. Hãy giải thích.

Giải: Nguyên tử $^{12}C$ có I = 0 , nên electron độc thân của ion $Mo^{5+}$ (cấu hình electron 2 8 18 9) không có tương tác với $^{12}C$. Khi làm giàu $^{13}C$ ($I = \frac{1}{2}$), xuất hiện nhóm $^{13}C \equiv N$, do đó có tương tác của electron độc thân của $Mo^{5+}$ với 8 hạt nhân $^{13}C$ nên phân tách các mức năng lượng theo phương trình:

$2 \times nI + 1 = 2 \times 8 \times \frac{1}{2} + 1 = 9$ Kết quả thu được phổ ESR gồm 9 đỉnh.

9/. Cấu trúc phổ siêu tinh tế ESR của anion gốc p-benzosemiquinon (A) và 2-clo-p-benzosemiquinon (B) sẽ như thế nào, giải thích.




(A) (B)

Giải: Cấu trúc tinh tế phổ ESR của anion gốc p-benzosemiquinon gồm $2 \times 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$ đỉnh; còn của 2-clo-p-benzosemiquinon gồm $2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ đỉnh.

10/. a) Tính tần số cộng hưởng của phổ kế ESR khi cường độ từ trường của nam châm là 13 KG. Giải: 36387 MHz hay 36,387 GHz

b) Tính cường độ từ trường của nam châm cho phổ kế ESR có tần số 40 GHz.

Giải: 14,3 KG hay 1,43 T.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

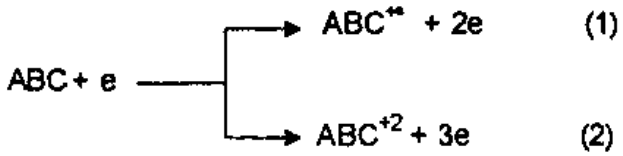
# Chương 5

# PHỔ KHỐI LƯỢNG

Phổ khối lượng, viết tắt MS (Mass Spectrometry) là phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi hiện nay trong hóa học.

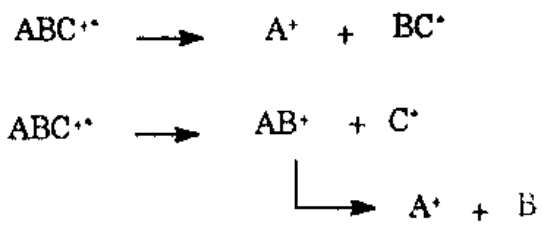
## 5.1. Nguyên tắc chung

Khi cho các phân tử ở trạng thái khí va chạm với một dòng electron có năng lượng cao thì từ các phân tử sẽ bật ra 1 hay 2 electron, và nó trở thành các ion có điện tích +1 (chiếm tỉ lệ lớn) và +2:




Loại ion (1) được gọi là ion gốc hay ion phân tử.

Nếu các ion phân tử tiếp tục va chạm với dòng electron có năng lượng lớn thì chúng sẽ bị phá vỡ thành nhiều mảnh ion, thành các gốc hoặc các phân tử trung hòa khác nhau, được gọi là quá trình phân mảnh (fragmentation):

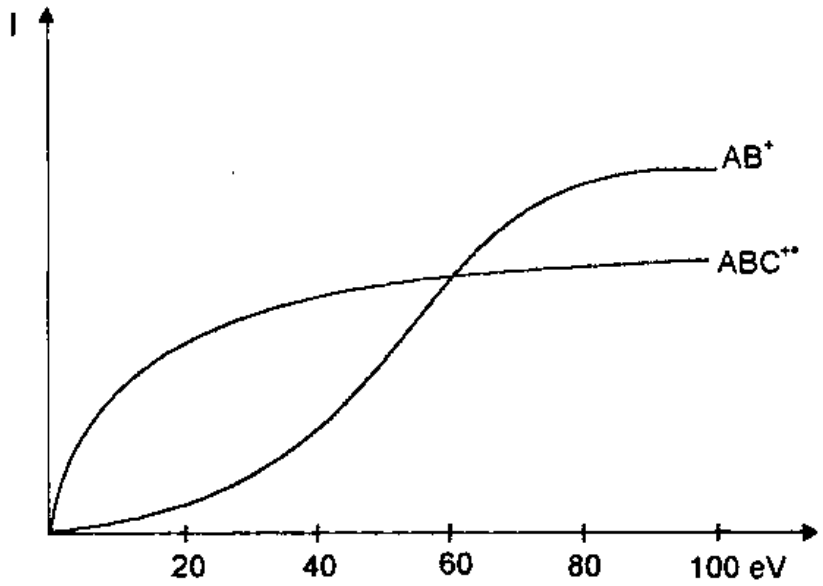



Năng lượng của quá trình phân mảnh chỉ vào khoảng 30-100 eV, cao hơn năng lượng ion hoá phân tử (8-15 eV). Quá trình biến các phân tử trung hòa thành các ion được gọi là sự ion hóa.

Trên đồ thị (*hình 5.1*) chỉ ra xác suất có mặt của các ion phụ thuộc vào năng lượng va chạm ở phân tử. Năng lượng khoảng 15 eV thì ion phân tử đạt cực đại nhưng các mảnh ion tiếp tục tăng đến khi năng lượng đạt khoảng 70 eV thì tăng chậm lại và đạt giá trị cực đại.



https://tieulun.hopto.org




***Hình 5.1** Xác suất có mặt ion mảnh ở axeton.*

Các ion có khối lượng m và điện tích e. Tỉ số m/e được gọi là số khối z. Bằng cách nào đó tách các ion có số khối khác nhau ra khỏi nhau và xác định được xác suất có mặt của chúng rồi vẽ đồ thị biểu diễn mối liên quan giữa xác suất có mặt (hay cường độ I) và số khối z thì đồ thị này được gọi là phổ khối lượng *(hình 5.8)*.

## 5.2. Kĩ thuật thực nghiệm

***Nguyên lí cấu tạo khối phổ kế***

Khối phổ kế được chế tạo đầu tiên vào năm 1912 (J.Thompson, Anh) nhưng đến năm 1939 mới được hoàn thiện (F.W.Aston). Sơ đồ nguyên lí cấu tạo chung của phổ kế gồm các bộ phận sau *(hình 5.2)*:

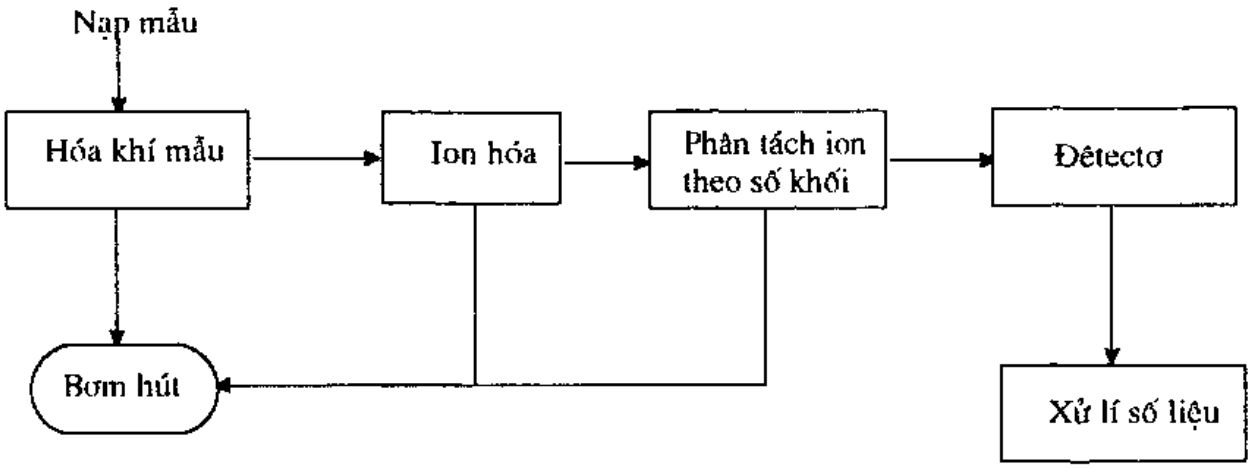
- Hoá khí mẫu
- Ion hoá
- Phân tách các ion
- Thu gom các ion theo số khối
- Xử lí số liệu

### *5.2.1. Hoá khí mẫu*

Các mẫu được nạp vào phổ kế có thể ở dạng khí, lỏng hay rắn. Trước tiên mẫu được nạp vào một buồng kín dưới áp suất thấp từ $10^{-5}$ đến $10^{-7}$ mmHg và nhiệt độ đốt nóng có thể đến 200°C. Dưới điều kiện này thì hầu hết các chất lỏng và rắn đều biến thành thể hơi.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 5.2*** *Sơ đồ khối của khối phổ kế.*

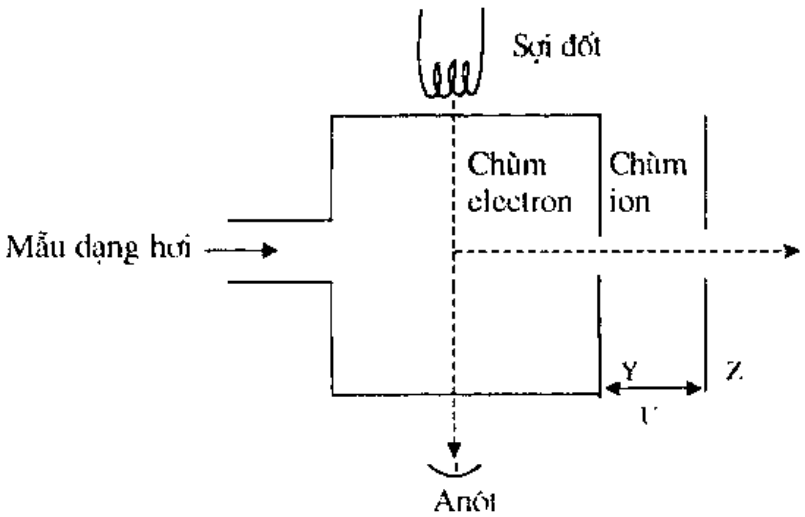
### *5.2.2. Ion hoá mẫu*

Mẫu sau khi đã hoá hơi được dẫn vào buồng ion hoá để biến các phân tử trung hòa thành các ion. Quá trình ion hoá này có thể thực hiện theo một số phương pháp khác nhau như:

- Phương pháp va chạm electron
- Phương pháp ion hoá hoá học
- Phương pháp ion hoá trường
- Phương pháp ion hoá photon
- Phương pháp bắn phá ion

**a) Phương pháp va chạm electron**

Mẫu chất ở dạng hơi được dẫn vào một buồng, ở đây có một dòng electron mang năng lượng cao chuyển động vuông góc với mẫu và xảy ra va chạm giữa chúng, biến các phân tử trung hòa thành các ion phân tử hoặc các ion mảnh. Năng lượng của dòng electron vào khoảng 10 eV đến 100 eV. Sau đó dòng ion mới được tạo ra, chạy qua một điện trường E để làm tăng tốc độ chuyển động, thế của điện trường được gọi là thế tăng tốc U *(xem hình 5.3)*. Phương pháp này được dùng phổ biến.




***Hình 5.3*** *Sơ đồ buồng ion hoá theo phương pháp va chạm electron.*



https://tieulun.hopto.org

**b) Phương pháp ion hoá hoá học**

Ion hoá hoá học là cho dòng phân tử khí va chạm với một dòng ion dương hoặc ion âm để biến các phân tử trung hòa thành ion phân tử hay ion mảnh. Trong quá trình này, trước tiên phải biến các phân tử khí metan thành ion, sau đó các ion này mới va chạm với các phân tử mẫu theo các bước sau:

*Bước 1:*

$$CH_4 \xrightarrow{-e} CH_4^{+\bullet}\ (CH_3^+)$$

$$CH_4 + CH_4^{+\bullet} \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_4 + CH_3^+ \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

*Bước 2:*

$$CH_5^+ + MH \longrightarrow CH_4 + MH_2^+ \qquad (MH = \text{mẫu chất})$$

$$CH_3^+ + MH \longrightarrow CH_4 + M^+$$

$$CH_4^+ + MH \longrightarrow CH_4 + MH^+$$

**c) Phương pháp ion hoá trường**

Cho dòng mẫu dạng hơi đi qua giữa hai điện cực cảm ứng có một điện trường mạnh ($10^7$-$10^8$ v/cm), dưới tác dụng của lực tĩnh điện, phân tử trung hòa sẽ biến thành các ion dương.

**d) Phương pháp ion hoá photon**

Cho dòng phân tử mẫu dạng hơi va đập với dòng photon có năng lượng khoảng 10 eV (bức xạ có chiều dài sóng từ 83-155 nm) sẽ xảy ra quá trình ion hoá. Ngày nay có thể sử dụng bức xạ laze Ruby làm nguồn ion hoá.

**e) Phương pháp bắn phá ion**

Phương pháp bắn phá ion thường dùng là phương pháp bắn phá nguyên tử nhanh.

Một dòng khí agon hay xenon được bắn ra từ một khẩu súng đập thẳng vào mẫu hoà tan trong dung môi như glixerin. Trước tiên, các phân tử dung môi bị ion hoá rồi chính nó ion hoá phân tử mẫu thành các ion tiếp theo.

### *5.2.3. Tách các ion theo số khối*

Các ion hình thành có số khối m/e được phân tách ra khỏi nhau bằng các thiết bị khác nhau như:

- Thiết bị phân tách ion hội tụ đơn
- Thiết bị phân tách ion hội tụ kép
- Thiết bị phân tách ion tứ cực

**a) Thiết bị phân tách ion hội tụ đơn**

Thiết bị này sử dụng một từ trường đồng nhất của một nam châm hình quạt, có từ trường B *(xem hình 5.4)*. Động năng của một ion có khối lượng m và điện tích e tăng tốc với



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

thế U được biểu diễn theo phương trình:

$$eU = \frac{1}{2}mv^2$$

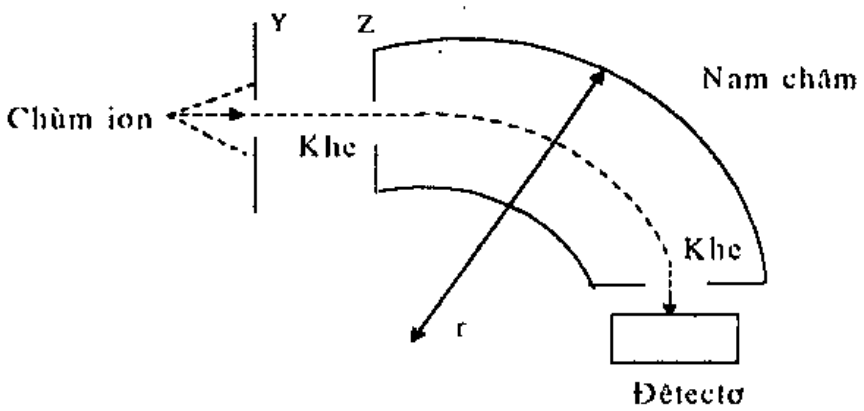
ở đây v là tốc độ chuyển động của ion. Khi nó chuyển động trong từ trường B thì lực tác dụng ở góc phải đối với hướng chuyển động buộc nó chuyển động theo một đường tròn bán kính r theo biểu thức:

$$Bev = \frac{mv^2}{r}$$

thay v ở phương trình trên ta tìm được:

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2r^2}{2U}$$

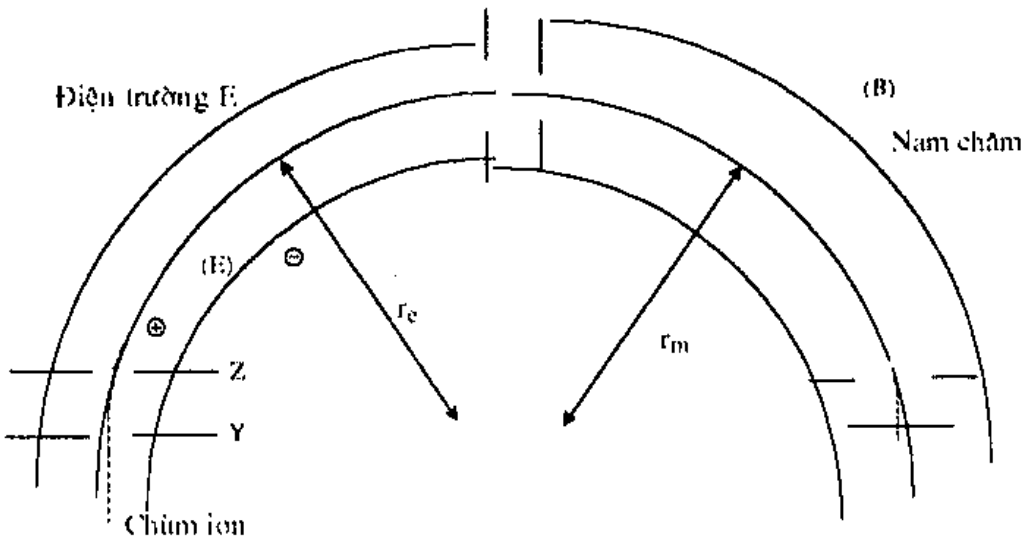
Khi B và U cố định thì số khối m/e chỉ tỉ lệ với $r^2$, do đó các ion có thể tách ra khỏi nhau. Với thiết bị này, khả năng phân giải của máy có thể đạt đến 5000.




***Hình 5.4*** *Sơ đồ thiết bị phân tách ion hội tụ đơn.*

**b) Thiết bị phân tách ion hội tụ kép**

Thiết bị này bao gồm một điện trường E và một từ trường B đặt nối tiếp nhau *(xem hình 5.5)*.




***Hình 5.5*** *Sơ đồ thiết bị phân tách ion hội tụ kép*



https://tieulun.hopto.org

Một ion đi qua điện trường chịu một lực tác dụng eE vuông góc với hướng chuyển động. Kết quả là ion chuyển động theo một quĩ đạo tròn mà bán kính của nó được xác định qua biểu thức:

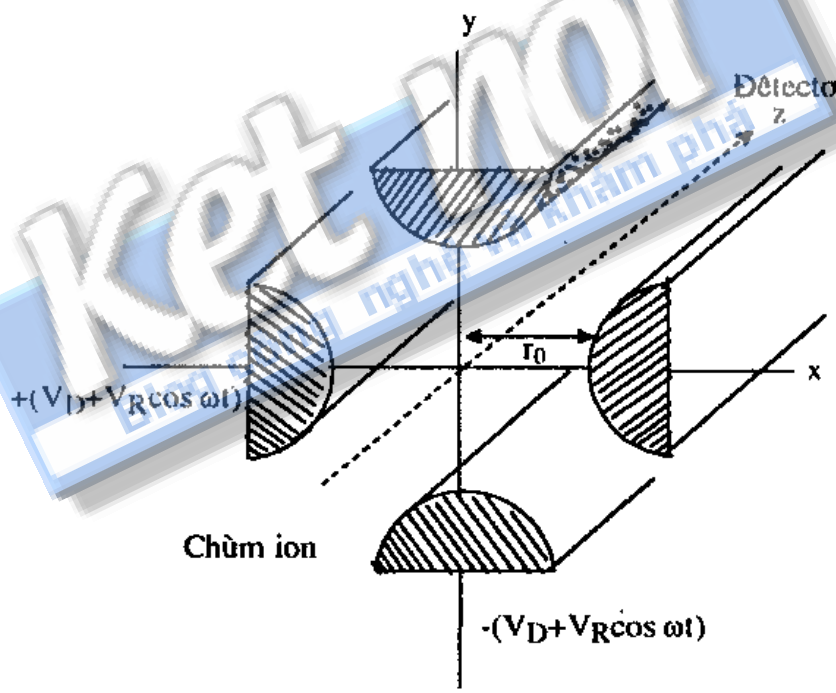
$$eE = \frac{mv^2}{r_e} \qquad \text{hay} \qquad r_e = \frac{m}{e} \cdot \frac{v^2}{E}$$

trong đó v là tốc độ chuyển động, e là điện tích ion, $r_e$ là bán kính quĩ đạo. Từ phương trình trên suy ra: $r_e = \frac{2U}{E}$

Như vậy, qua sự điều chỉnh bán kính $r_e$ mà lựa chọn các ion có động năng nhất định đi đến nam châm và bị phân tách một lần nữa dưới tác dụng của từ trường. Độ phân giải của máy đạt 50.000 đến 100.000.

**c) Thiết bị phân tách ion tứ cực**

Thiết bị này không dựa trên nguyên lí dùng từ trường mà được sử dụng đồng thời điện áp một chiều $V_D$ và điện áp xoay chiều cao tần $V_R$ đặt vào bốn thanh tròn gọi là bốn cực, cứ hai cực đối diện được nối với nhau và trở thành cực âm hoặc cực dương *(xem hình 5.6)*.




***Hình 5.6** Sơ đồ thiết bị tứ cực.*

Các ion chuyển động theo hướng trục z và dao động về hai hướng (x và y) vuông góc với hướng đi. Đa số các ion sẽ va đập vào các cực khi dao động, chỉ một số ion thỏa mãn phương trình sau mới có thể đi qua đến đêtectơ: $m = \frac{0{,}136U}{r_0^2 f^2}$

ở đây m là khối lượng ion, U là thế tăng tốc, $r_0$ là một nửa khoảng cách giữa hai cực đối diện, f à tần số dao động của điện áp xoay chiều cao tần. Khi tần số f không đổi, thiết bị như một lưới lọc khối lượng, khi thay đổi tần số dẫn đến quét khối lượng cho phổ khối lượng.

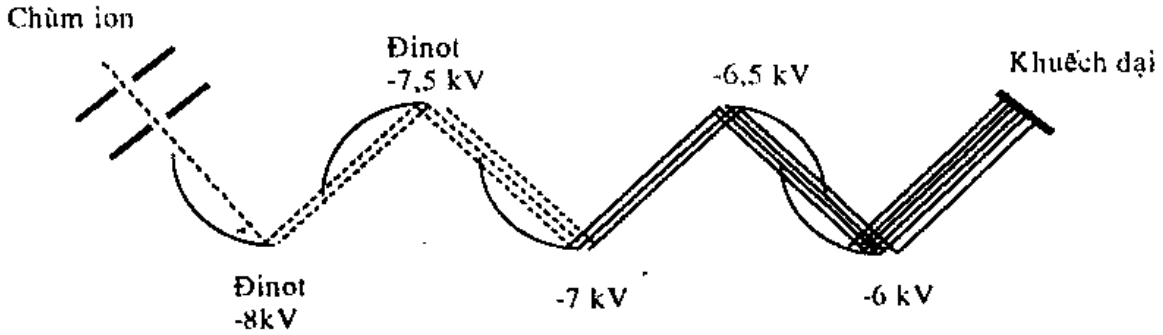
Thiết bị này rẻ và ổn định vì không có từ trường, quét phổ nhanh nhưng có độ phân giải thấp, khoảng từ 1 đến 1500.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### *5.2.4. Đêtectơ*

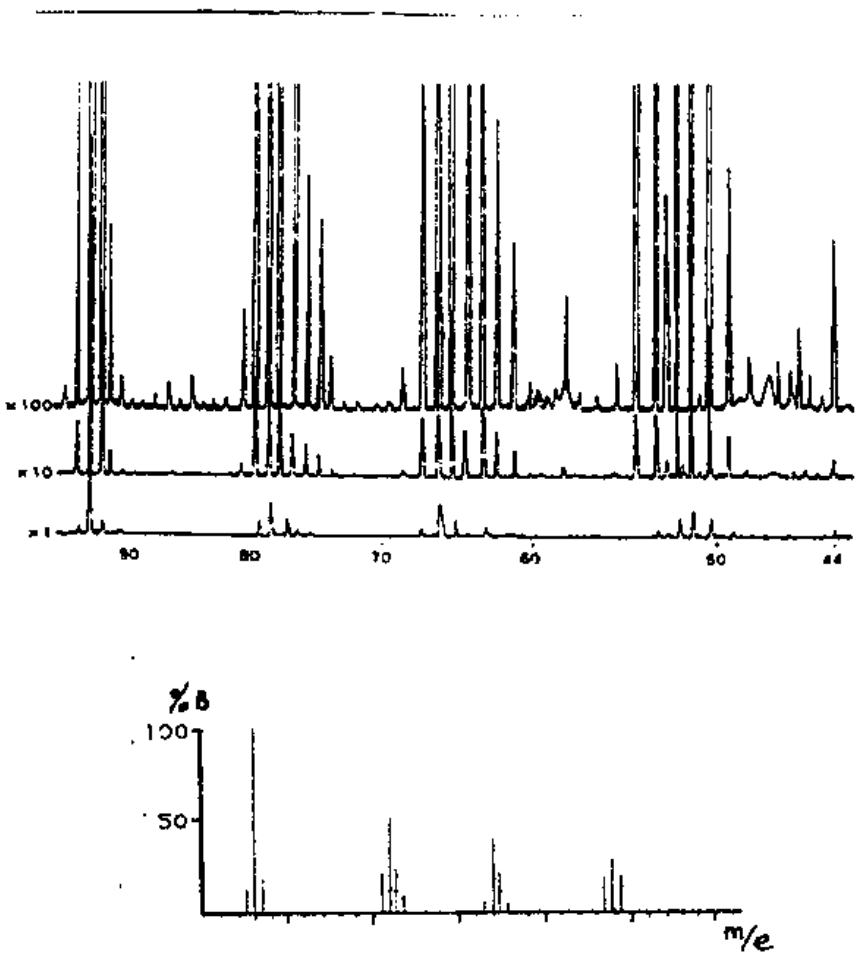
Các ion đi ra từ bộ phân tách có cường độ nhỏ (cỡ nanoampe) nên cần khuếch đại để phát hiện. Một trong những thiết bị này là máy nhân electron. Nó tạo ra các electron thứ cấp khi có ion ban đầu đập vào bề mặt tấm kim loại. Độ khuếch đại khoảng $10^6$ khi sử dụng 16 đinôt *(hình 5.7)*.




***Hình 5.7** Sơ đồ hoạt động của máy nhân electron.*

### *5.2.5. Ghi nhận tín hiệu*

Các tín hiệu từ bộ khuếch đại truyền ra được nạp vào bộ nhớ máy tính và xử lí kết quả rồi in ra phổ. Các phổ được biểu diễn dưới dạng phần trăm basic (%B), đỉnh cao nhất có cường độ 100%, các đỉnh khác nhỏ hơn *(xem hình 5.8)*.




***Hình 5.8** Phổ khối lượng.*



https://tieulun.hopto.org

### *5.2.6. Sơ đồ cấu tạo khối phổ kế*

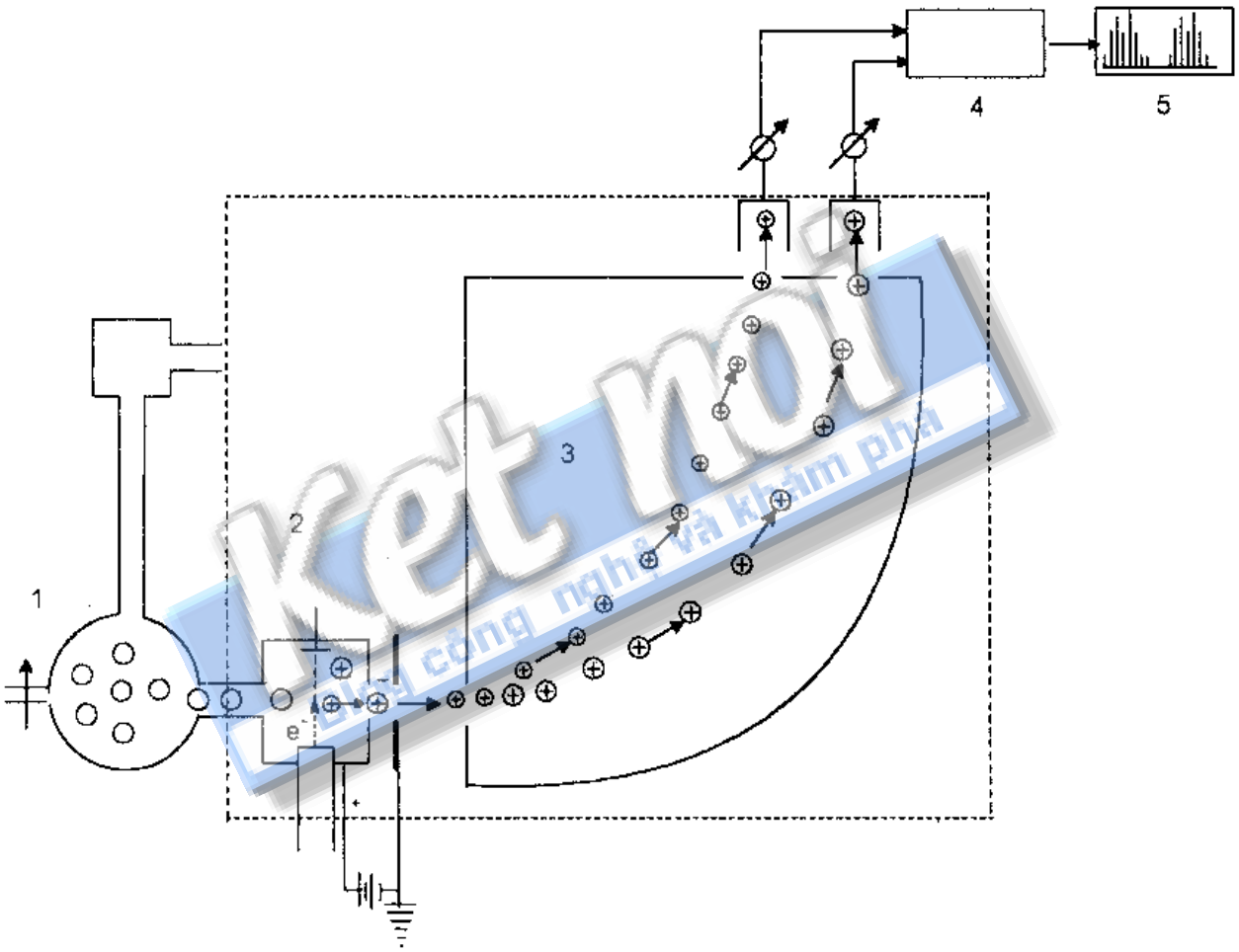
Từ nguyên tắc chung của phương pháp trên, khối phổ kế gồm 4 phần chính:

1- Hoá khí mẫu: các chất rắn hay lỏng được đưa vào buồng mẫu có áp suất giảm $10^{-6}$ mmHg biến thành dạng khí. Lượng mẫu cần 0,1-1mg.

2- Ion hoá: dẫn dòng phân tử khí chạy qua một dòng electron có hướng vuông góc với nó để ion hoá, rồi đi qua điện trường U để tăng tốc.

3- Tách ion theo khối lượng.

4- Nhận biết các ion bằng đêtectơ.




*Hình 5.9 Sơ đồ khối phổ kế: 1- hoá khí mẫu; 2-buồng ion hoá; 3-tách ion theo khối lượng; 4-đêtectơ; 5-ghi phổ.*

Để đánh giá chất lượng một khối phổ kế người ta dùng khái niệm "*độ phân giải*" R:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

ở đây m là khối lượng ion, Δm là hiệu số khối lượng hai ion có thể tách khỏi nhau. Giá trị R càng lớn thì máy càng tốt.

Các máy có R=10.000 trở lên là có độ phân giải cao dùng cho xác định cấu tạo chất, còn máy có giá trị R thấp (500-1500) chỉ dùng làm đêtectơ cho máy sắc kí. Máy hiện đại có R=150.000.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 5.3. Phân loại các ion

### *5.3.1. Ion phân tử*

Ion phân tử là các ion có số khối lớn nhất, và chính là khối lượng phân tử của chất mẫu. Người ta kí hiệu ion phân tử là $M^+$. Nếu ion phân tử là số chẵn chứng tỏ phân tử không chứa hoặc chứa một số chẵn nguyên tử nitơ, nếu là số lẻ thì chắc chắn phân tử chứa một số lẻ nguyên tử nitơ. Ngoài ra cường độ (I) của ion phân tử tỷ lệ với nồng độ hợp phần trong hỗn hợp nên có thể dựa vào đó để phân tích định lượng chất.

### *5.3.2. Ion đồng vị*

Trong thiên nhiên các nguyên tố hóa học đều tồn tại các đồng vị có tỉ lệ khác nhau *(bảng 5.1)*.

***Bảng 5.1*** *Số khối và tỉ lệ trong thiên nhiên.*

| Nguyên tố | M | M' | Tỉ lệ thiên nhiên (M'/M) |
|---|---|---|---|
| C | 12 | 13 | 0,011 |
| H | 1 | 2 | 0,0002 |
| O | 16 | 18 | 0,002 |
| N | 14 | 15 | 0,004 |
| S | 32 | 34 | 0,044 |
| Cl | 35 | 37 | 0,324 |
| Br | 79 | 81 | 0,981 |

Từ bảng 5.1 ta nhận thấy một số nguyên tố có tỉ lệ giữa các đồng vị khá cao (Br, Cl, S...). Riêng cacbon có tỉ lệ đồng vị $^{13}C$ so với $^{12}C$ bằng 0,011. Do đó trong hợp chất hữu cơ có công thức $C_nH_{2n}$ thì tỉ lệ giữa các phân tử là:

$^{12}C_nH_{2n}$ 1

$^{13}C^{12}C_{n-1}H_{2n}$ 0,011×n

tỉ lệ này thể hiện ra ở chiều cao vạch phổ. Ion $M^+$ của $^{12}C_nH_{2n}$ có chiều cao h còn ion $(M+1)^+$ của $^{13}C^{12}C_{n-1}H_{2n}$ có chiều cao h' thì:

$$\frac{h'}{h} = \frac{0,011 \times n}{1} \qquad \text{do đó}$$

$$n = \frac{h'}{0,011 \times h}$$

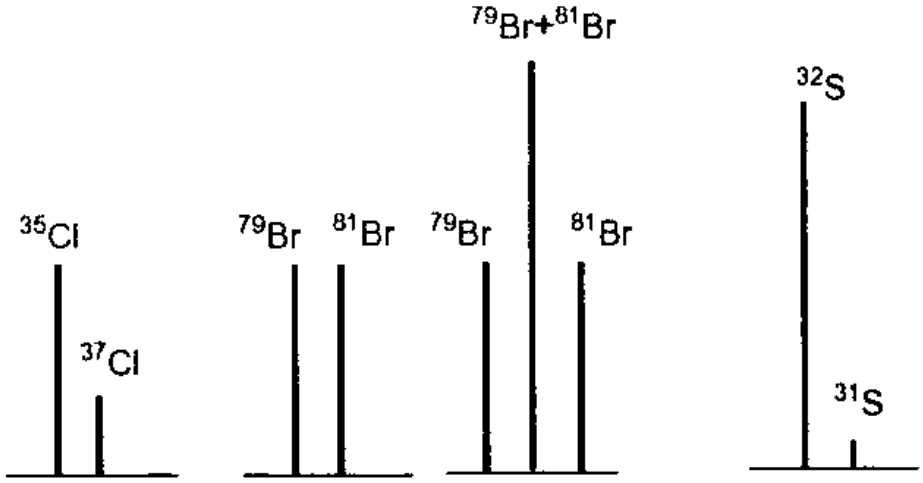
Như vậy, dựa vào chiều cao vạch phổ $M^+$ và $(M+1)^+$ có thể tính được số nguyên tử cacbon trong phân tử.

Tương tự như vậy, dựa vào chiều cao vạch phổ $M^+$ và $(M+2)^+$ để tính số nguyên tử Br, Cl hay S trong các phân tử có chứa các nguyên tố trên.

Hình 5.10 chỉ ra hình dạng chiều cao vạch phổ $M^+$, $(M+2)^+$ và $(M+4)^+$ của phân tử chứa Br, Cl và S.



https://tieulun.hopto.org

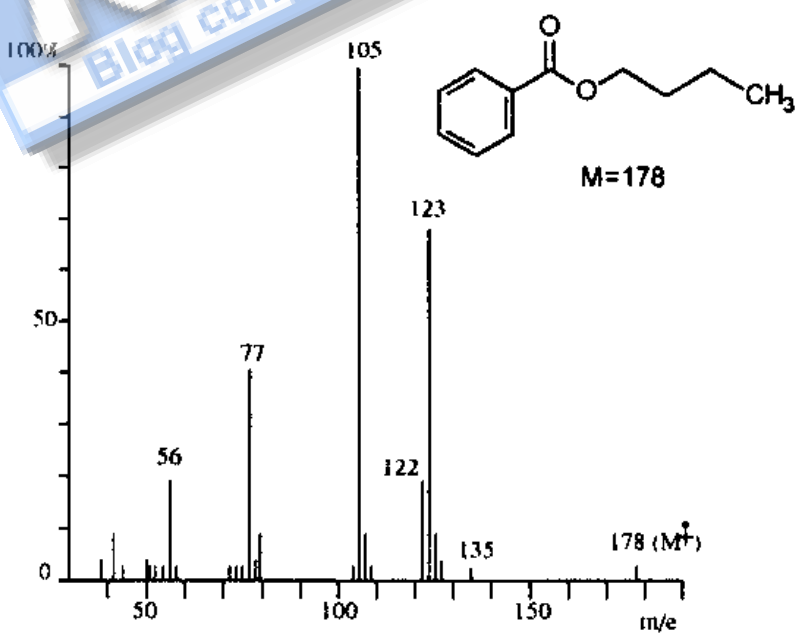



***Hình 5.10** Chiều cao vạch phổ ion phân tử của hợp chất chứa clo, brom hoặc lưu huỳnh.*

### *5.3.3. Ion mảnh*

Các ion mảnh là do sự phá vỡ phân tử sinh ra khi va chạm với electron. Tuỳ theo năng lượng va chạm lớn hay nhỏ mà phân tử vỡ thành nhiều mảnh khác nhau, thông thường năng lượng va chạm vào khoảng 70 eV. Ví dụ phổ khối lượng của n-butyl benzoat *(hình 5.11)*.

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá

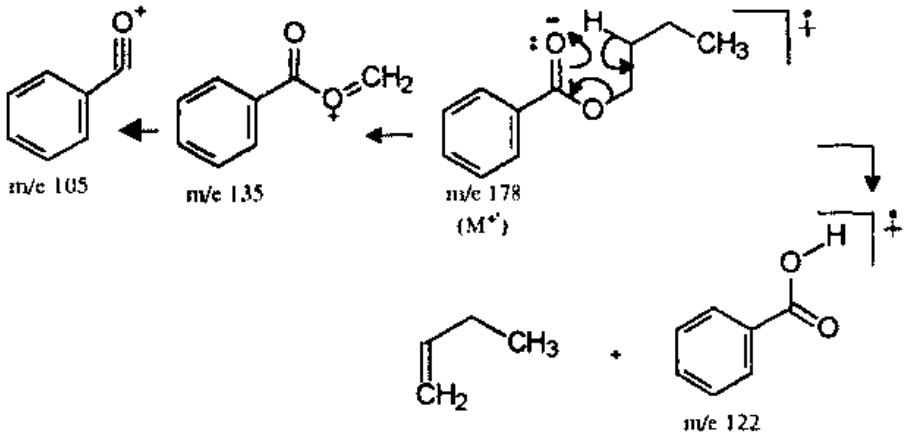



***Hình 5.11** Phổ khối lượng của n-butyl benzoat.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Cơ chế phân mảnh:




### *5.3.4. Ion metastabin*

Các ion phải có thời gian sống nhất định thì mới có thể ghi lại được. Một số ion xuất hiện như bước trung gian giữa các ion có khối lượng $m_1$ và $m_2$ có thời gian sống ngắn không ghi nhận được đầy đủ cường độ vạch phổ, nhưng cũng có thể phát hiện được sự có mặt của nó, được gọi là ion metastabin $m^*$ mà:

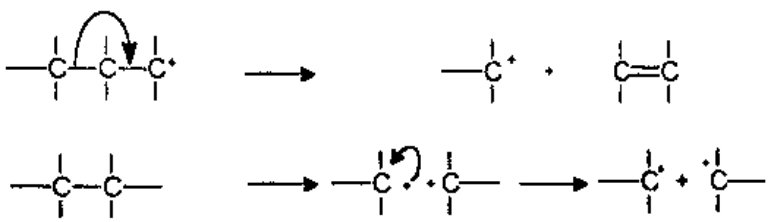
$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

Nhờ $m^*$ ta có thể khẳng định được $m_2$ là do $m_1$ sinh ra.

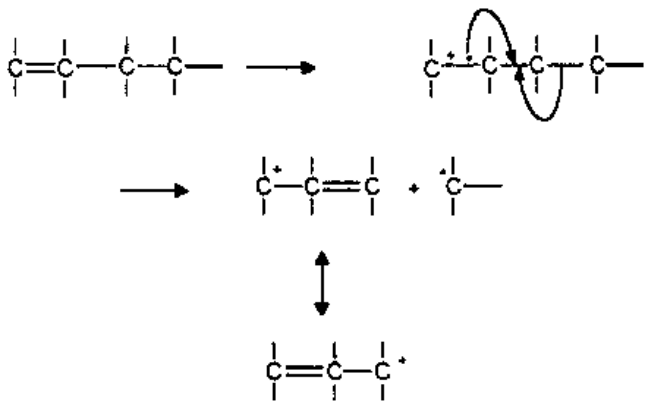
## 5.4. Cơ chế phân mảnh phân tử

**1- Tách ankyl**

**2- Tách olefin**



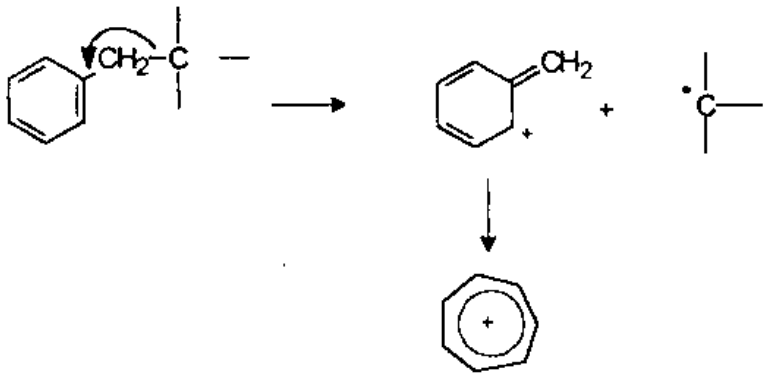
**3- Tách allyl**



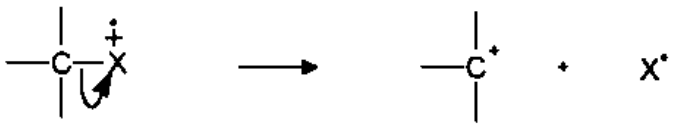


https://tieulun.hopto.org

**4- Tách ion tropylium (vòng thơm)**



**5- Tách đồng li**



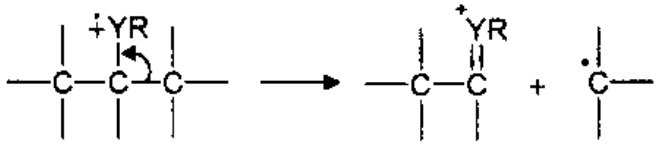
(X=halogen, OH, SH, $NH_2$, OR)

(X=halogen, $NO_2$)

**6- Tách dị li**

(X=halogen)

**7- Tách ở vị trí α đối với nhóm C-Y và C-O**



[Y=O, N, S]

[Z=ankyl, aryl, H, OR, $NH_2$]

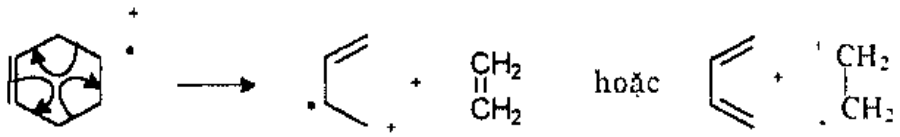
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá



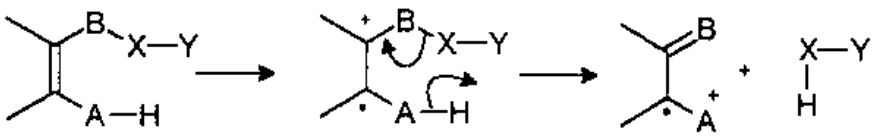
https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

### 8- Tách Retro-Diels-Alder



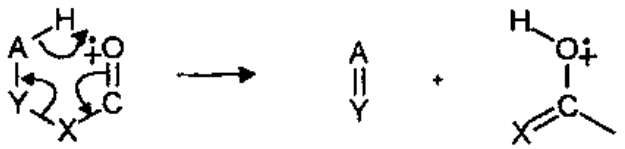

### 9- Tách phân tử trung hoà bằng chuyển vị liên kết đôi *cis* hay vòng thơm thế *ortho*




B= $CH_2$ hay CO
X=O, S, NH
Y=H hay ankyl
A=O, S, NH, $CH_2$

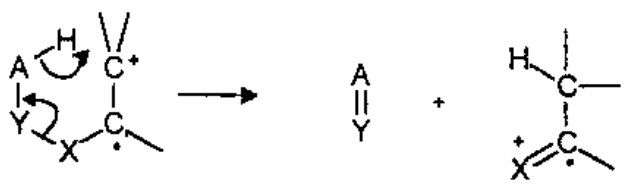
### 10- Chuyển vị McLafferty

#### *a) Nhóm cacbonyl*




X=O, $CH_2$, NH, S
Y=O, $CH_2$, v.v..
A=—C—, CH, $CH_2$

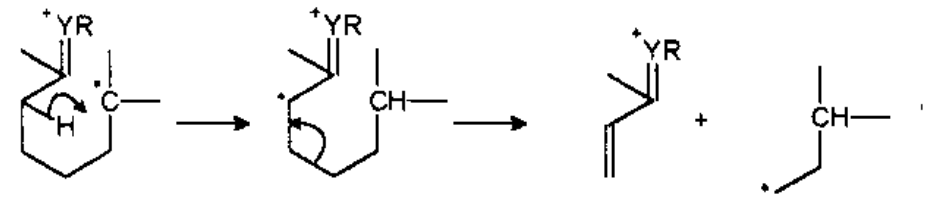
#### *b) Vòng thơm và anken*



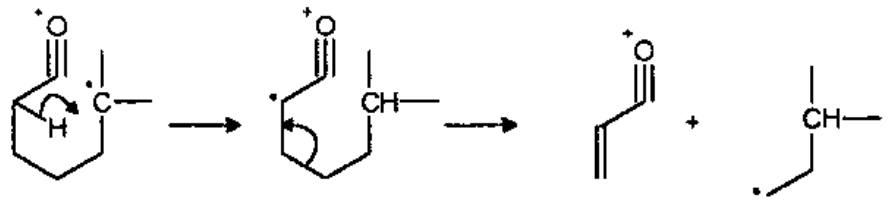



https://tieulun.hopto.org

*11- Chuyển vị tách gốc*



[Y=O, NH, S]



Khi viết cơ chế phân mảnh phân tử cần chú ý:

- Các ion mảnh bao giờ cũng được hình thành từ ion phân tử hoặc ion lớn, không bao giờ từ phân tử trung hòa.

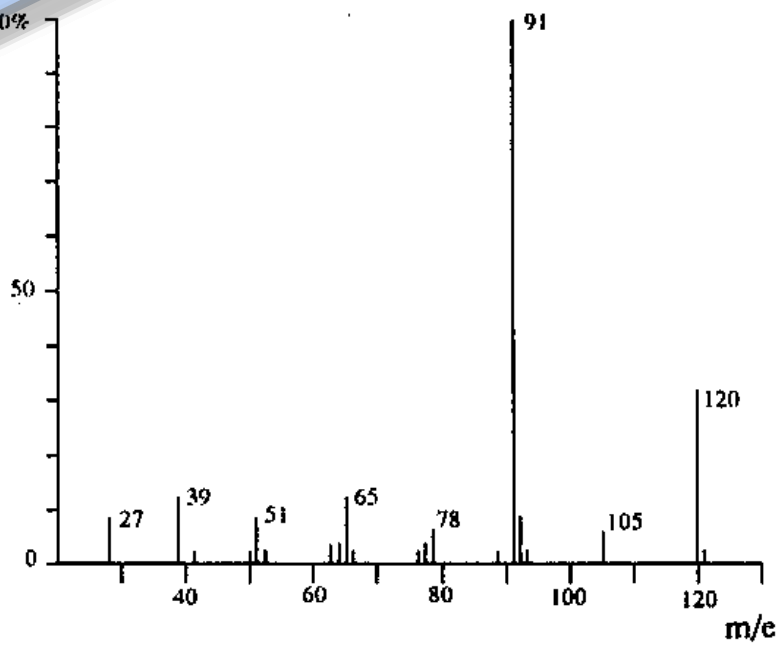
- Bảo đảm cân bằng điện tích giữa hai vế phương trình, ví dụ vế phải có dấu + và gốc (.) thì vế trái cũng phải có dấu + và gốc (.).

- Các ion hình thành luôn tồn tại ở dạng bền (ví dụ $-C\equiv\overset{+}{O}$, $-CH=\overset{+}{O}H$...)

## 5.5. Phổ khối lượng của một số hợp chất

**1-Ankylbenzen**

Thường xuất hiện các số khối m/e=39, 50, 51, 65, (76), 77, (78), 91...Ví dụ phổ khối lượng của n-propylbenzen *(hình 5.12)*.



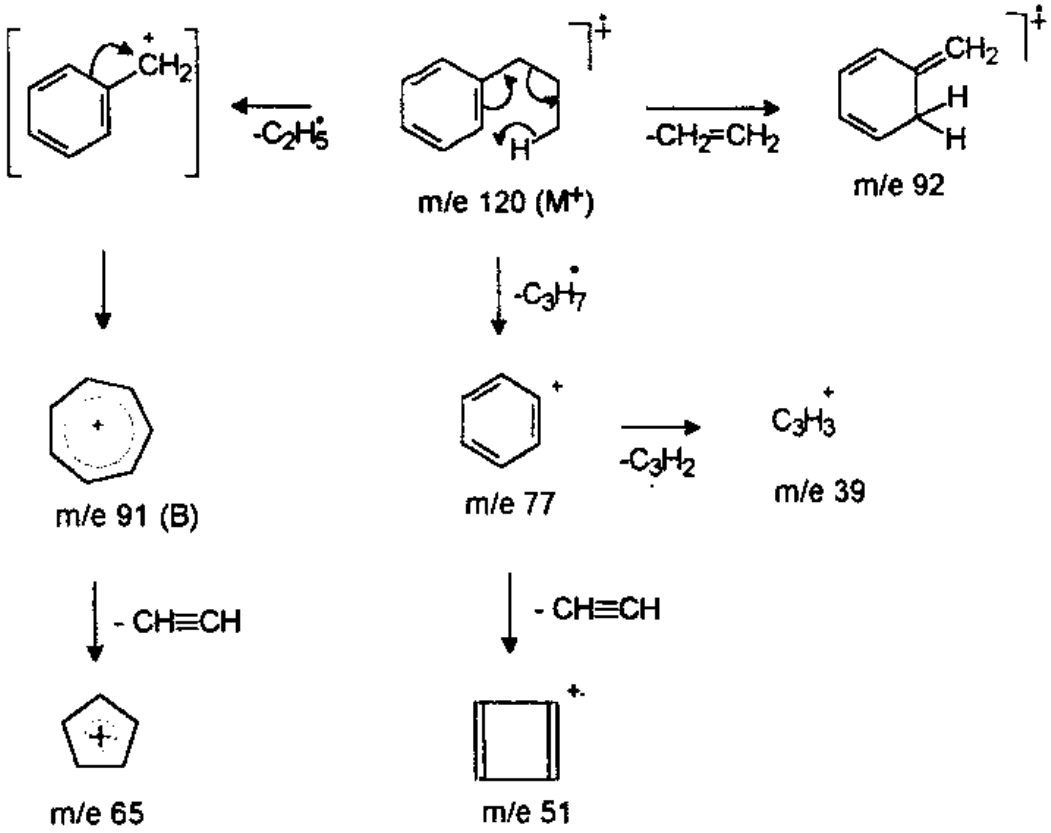

***Hình 5.12 Phổ khối lượng của n-propylbenzen.***



https://tieulun.hopto.org

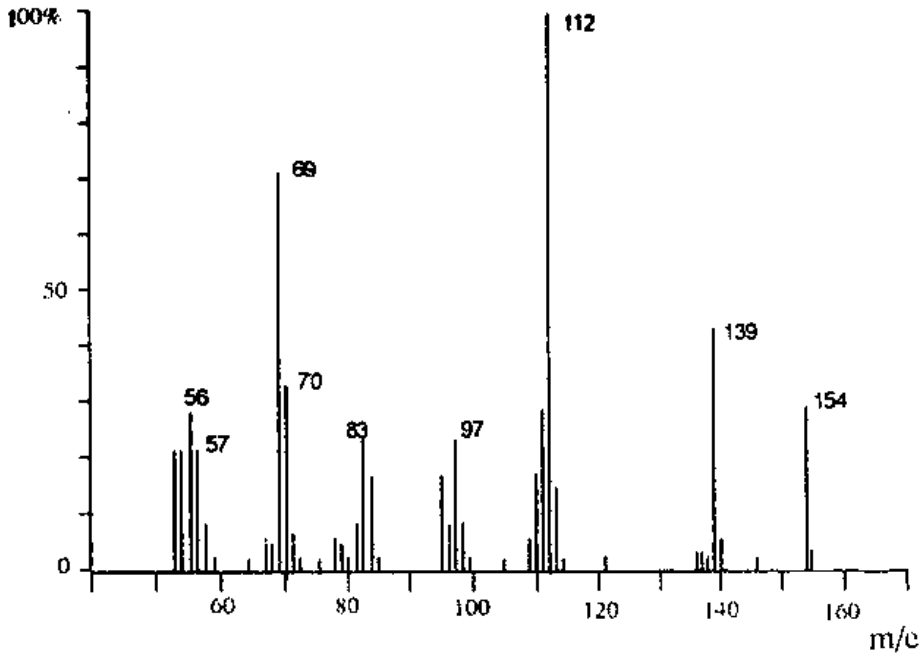
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Cơ chế phân mảnh:




**2- Xeton**

Số khối thường gặp là 58, 72, 86. Ví dụ phổ khối lượng của menthon *(hình 5.13)*.

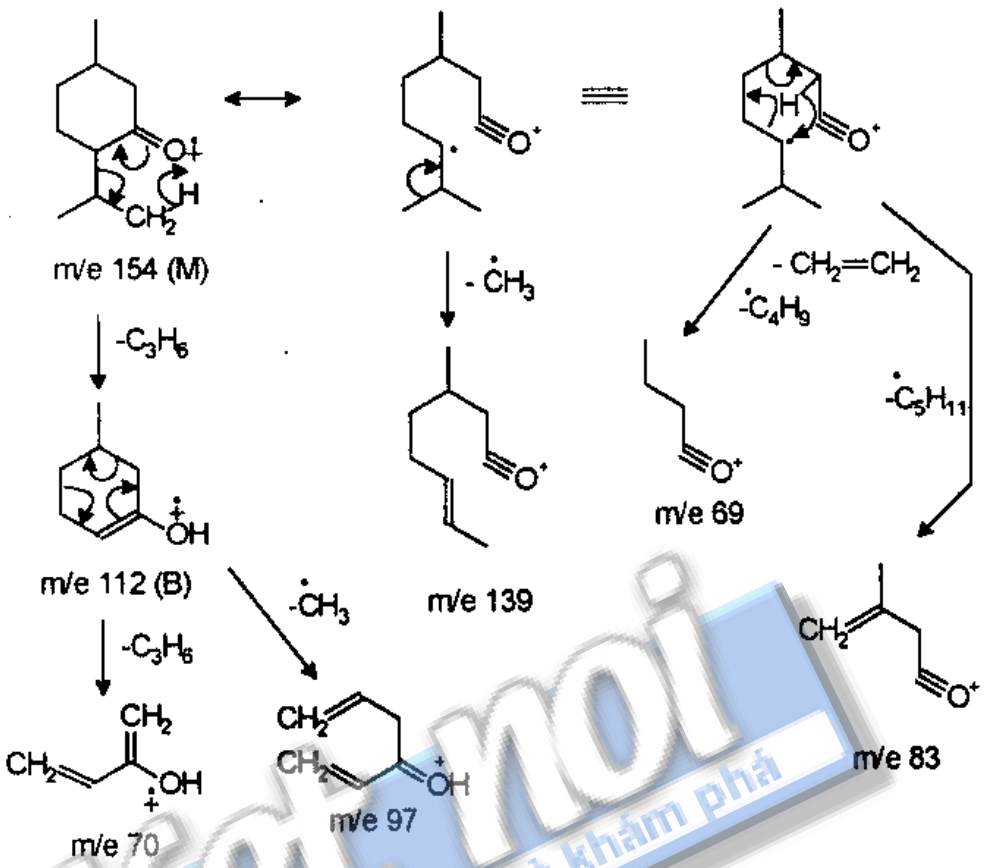



***Hình 5.13*** *Phổ khối lượng của menthon.*



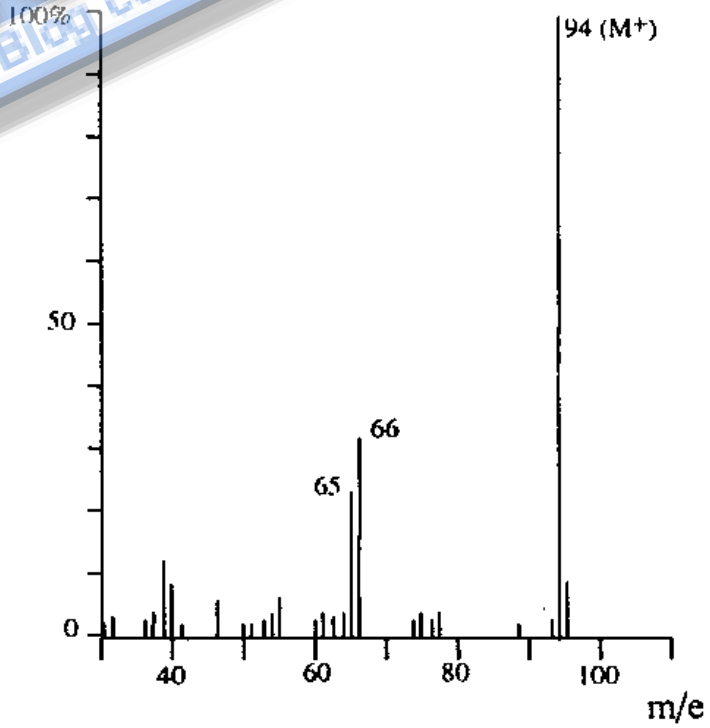
https://tieulun.hopto.org

Cơ chế phân mảnh:




Kết nối
Blog công nghệ và khám phá

**3- Phenol**

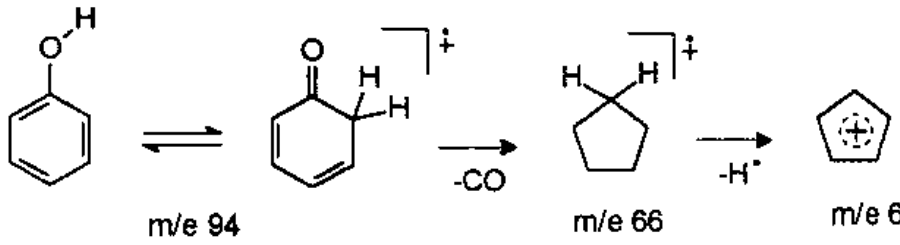



***Hình 5.14** Phổ khối lượng của phenol.*


https://tieulun.hopto.org

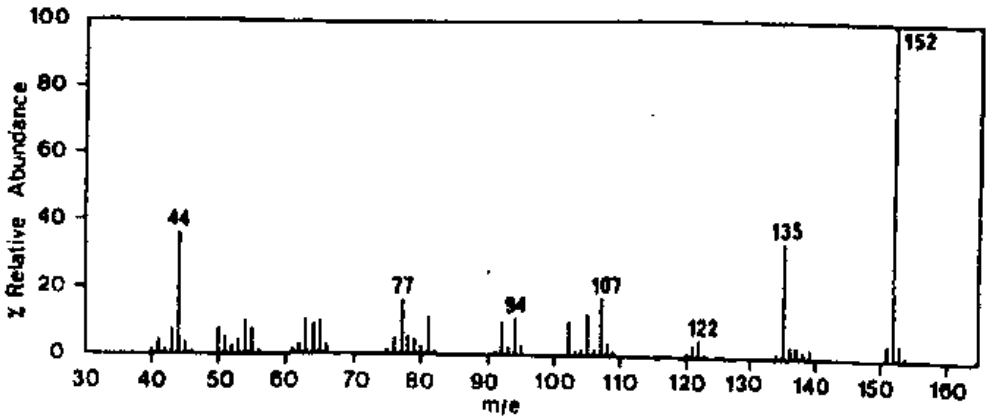
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Cơ chế phân mảnh:



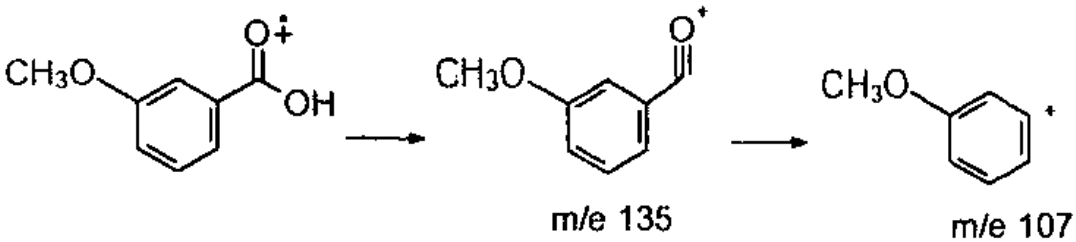

**4- Axit cacboxylic**

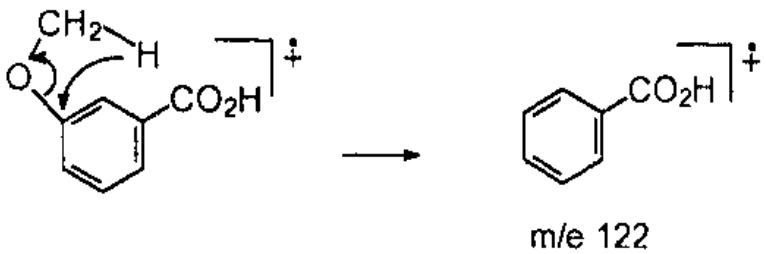
Thường gặp tách OH (m/e 17) và tách COOH (m/e 45). Ví dụ phổ khối lượng của axit *m*-metoxibenzoic *(hình 5.15)*.




***Hình 5.15*** *Phổ khối lượng của axit m-metoxibenzoic.*

Cơ chế phân mảnh:



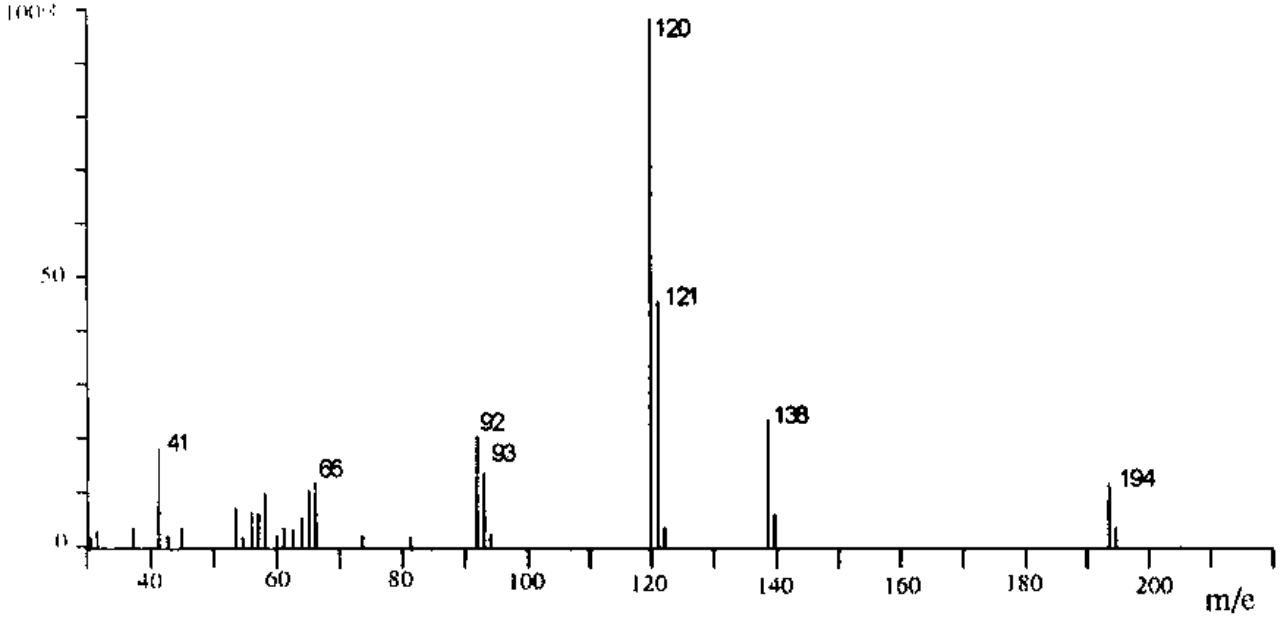




**5- Este của axit cacboxylic**

Số khối thường gặp là m/e 61, 75, 89, 103, ...Ví dụ phổ khối lượng của n-butyl salixylat *(hình 5.16)*.

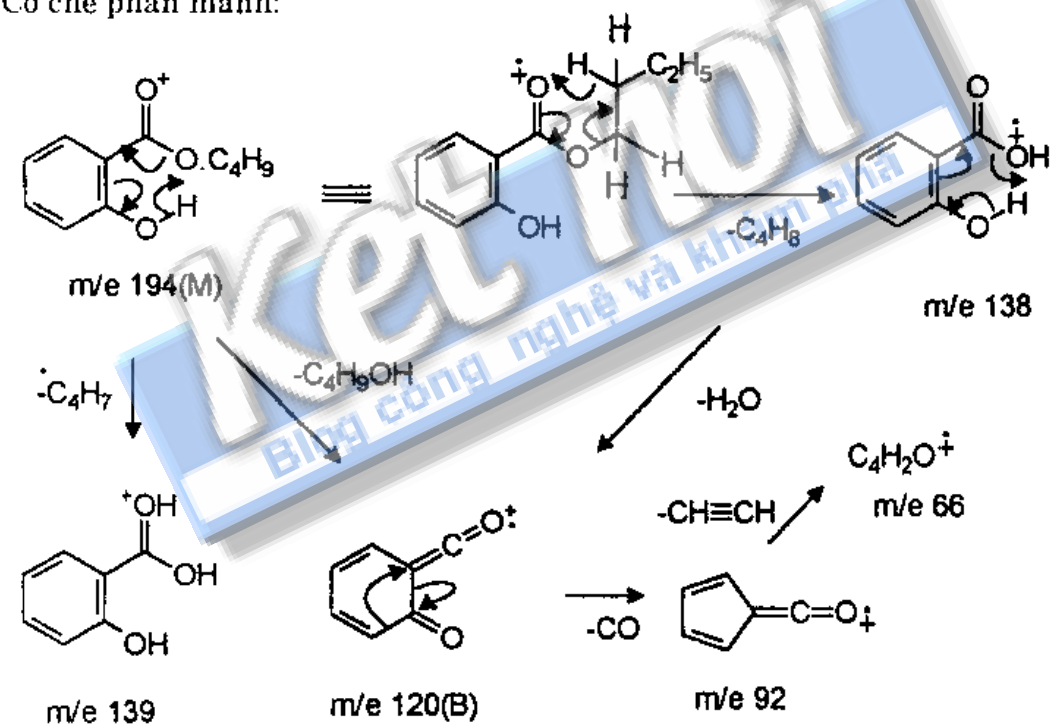


https://tieulun.hopto.org




***Hình 5.16** Phổ khối lượng của n-butyl salixylat.*

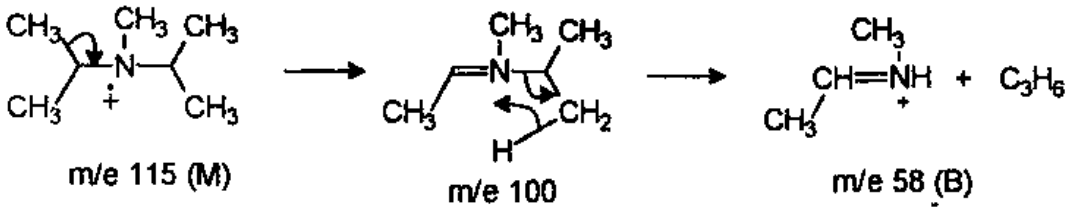
Cơ chế phân mảnh:




**6- Amin thẳng**

Số khối thường gặp là m/e 30, 44, 58, 72, ...Ví dụ phổ khối lượng của N,N-đi-isopropylmetylamin *(hình 5.17)*.

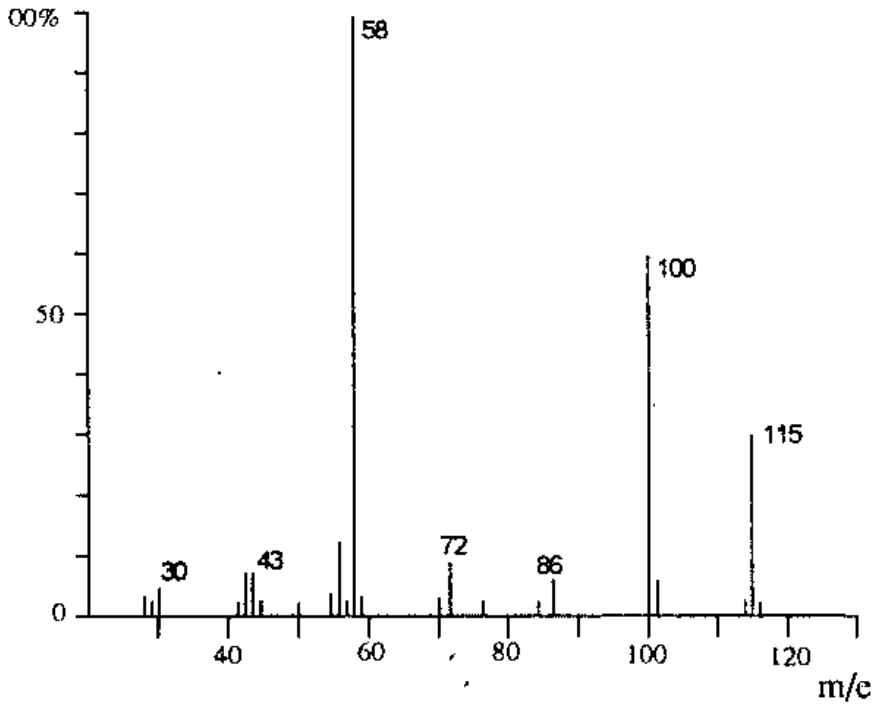
Cơ chế phân mảnh:





https://tieulun.hopto.org

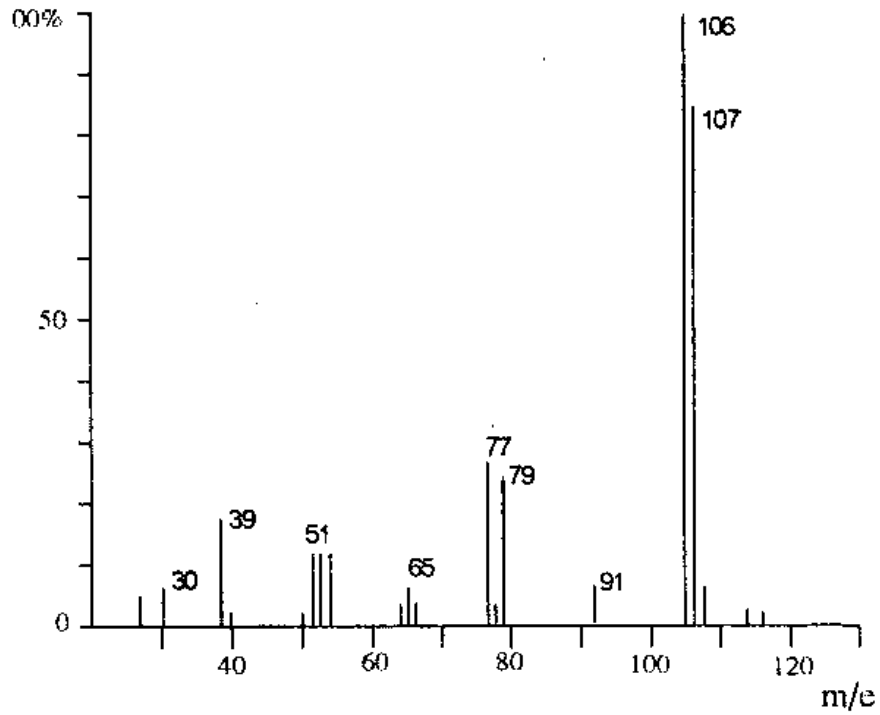
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 5.17 Phổ khối lượng của N,N-đi-isopropylmetylamin.*

### 7- Amin thơm

Ion phân tử xuất hiện mạnh. Ví dụ phổ khối lượng của o-toluidin *(hình 5.18)*.

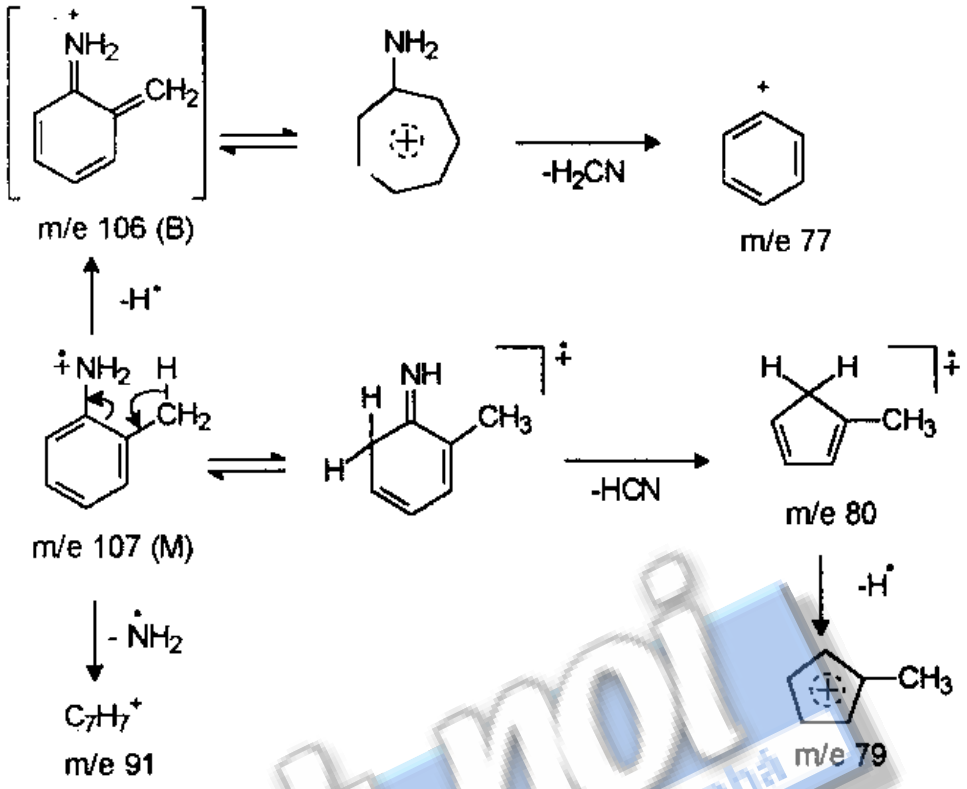



*Hình 5.18 Phổ khối lượng của N,N-đi-isopropylmetylamin.*



https://tieulun.hopto.org

Cơ chế phân mảnh:




## 5.6. Một số ví dụ về phương pháp phân tích phổ khối lượng

**Ví dụ 1:**

Xác định công thức cấu tạo của một số hợp chất có công thức cộng $C_7H_8O$ và phổ khối lượng ở hình dưới:

*Giải:*

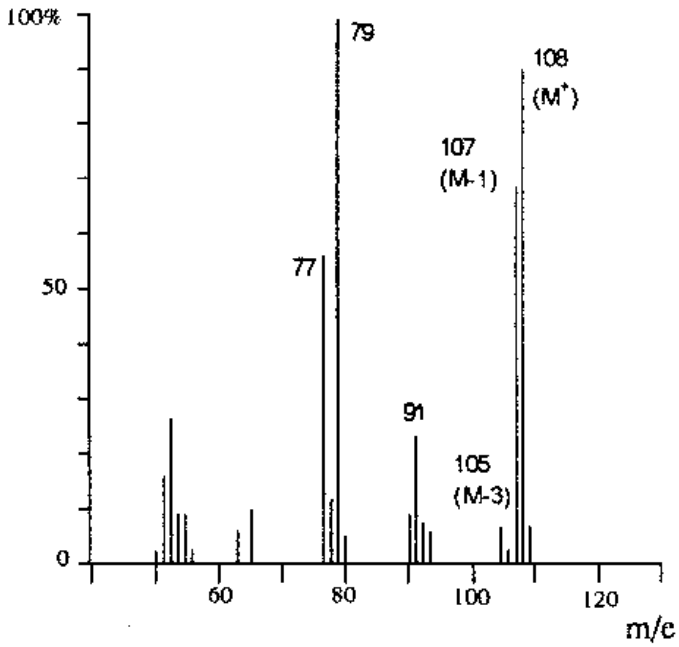
Trước tiên lập bảng hiệu số số khối m/e rút từ phổ ra:

| m/e | 108 | 107 | 91 | 79 | 77 |
|---|---|---|---|---|---|
| 107 | 1 | | | | |
| 91 | 17 | 16 | | | |
| 79 | 29 | 28 | 12 | | |
| 77 | 31 | 30 | 14 | 2 | |
| 65 | 43 | 42 | 26 | 14 | 12 |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá

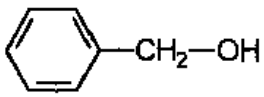

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

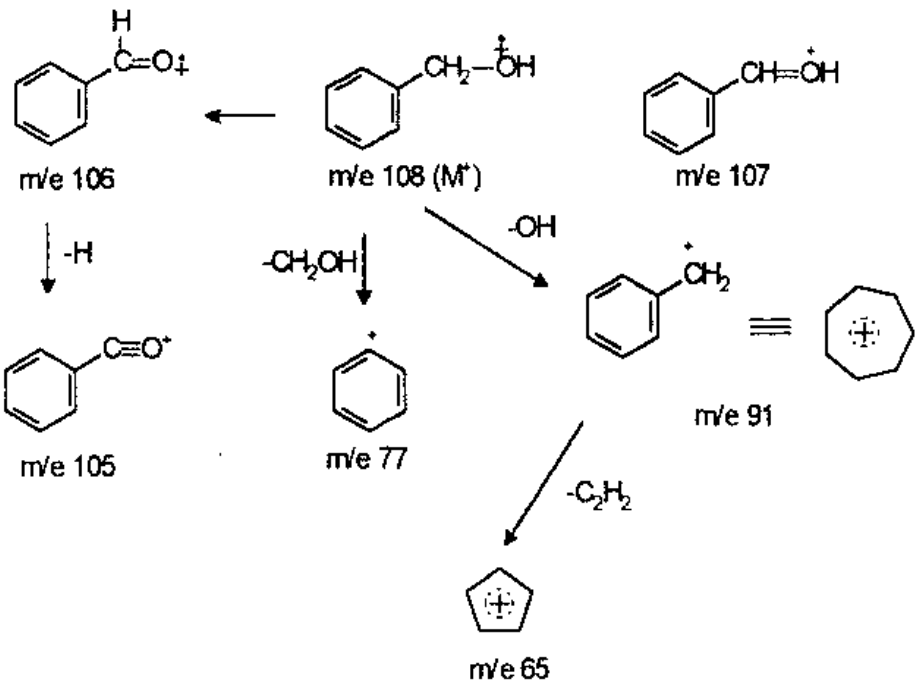



Ta nhận thấy rằng trên phổ xuất hiện các số khối m/e=91, 79, 77, 65, điều này chứng tỏ có vòng benzen gắn với nhóm $CH_2$ trong phân tử:

Từ M⁺=108 chuyển về m/e=91 cắt đi 17 tức nhóm -OH do đó phân tử có cấu tạo là



Dựa vào các giá trị m/e trên phổ chứng minh lại cấu tạo giả thiết qua cơ chế phá vỡ phân tử như sau:

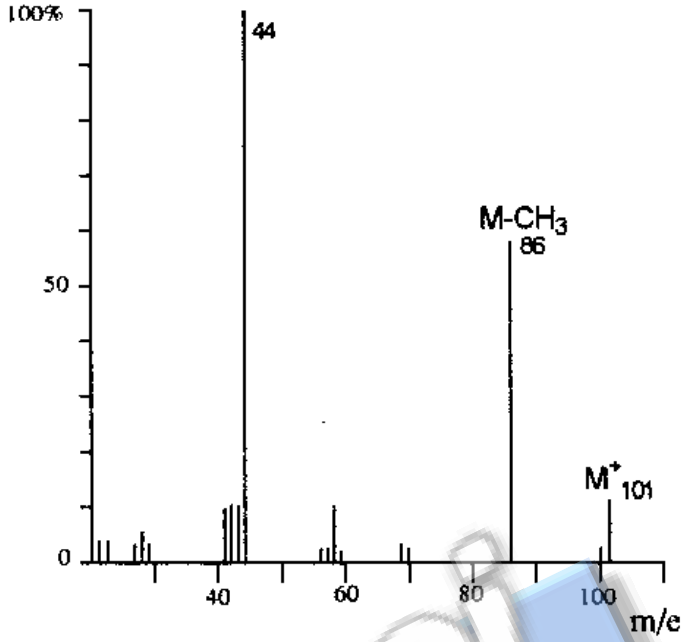





https://tieulun.hopto.org

**Ví dụ 2:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có công thức cộng $C_6H_{15}N$ và phổ khối lượng ở hình dưới:




***Giải:***

Lập bảng hiệu số m/e:

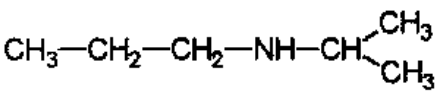
| m/e | 101 | 86 | 58 | 44 |
|---|---|---|---|---|
| 86 | 15 | | | |
| 58 | 43 | 28 | | |
| 44 | 57 | 42 | 14 | |
| 29 | 72 | 57 | 29 | 15 |

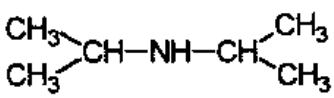
Ta hãy xét:

- Từ m/e=101 về 86 cắt 15 là nhóm $-CH_3$
- Từ m/e=101 về 58 cắt 43 là nhóm $-C_3H_7$
- Công thức tổng $C_6H_{15}N$=101, cắt $C_3H_7$ còn $C_3H_8N$=58, tức nhóm $C_3H_7$-NH-, do đó công thức của nó là $C_3H_7$-NH-$C_3H_7$.

Giả thiết có các công thức cấu tạo sau:


(1)


(2)

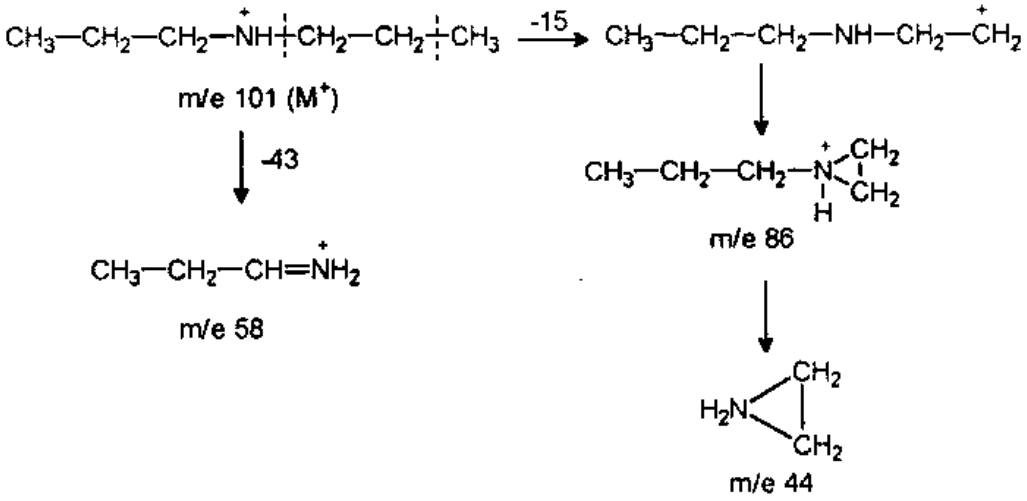

(3)

Từ các số liệu phổ khối phân biệt ba công thức này rất khó, vì cơ chế phân cắt của chúng đều có thể giải thích được từ các giá trị m/e trên phổ khối lượng. Ví dụ:

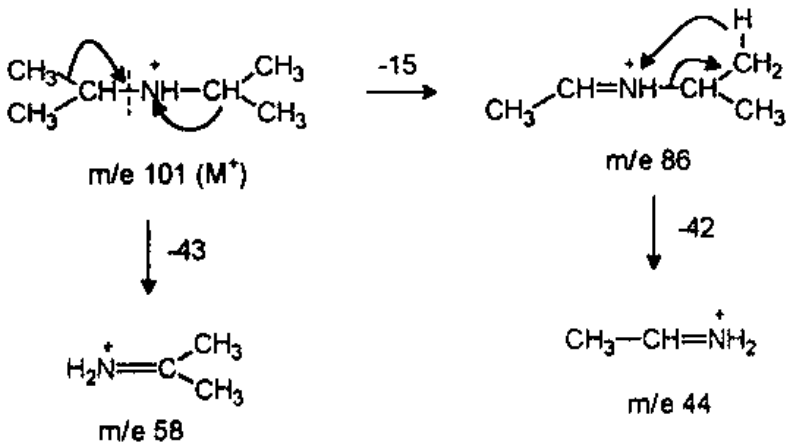


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



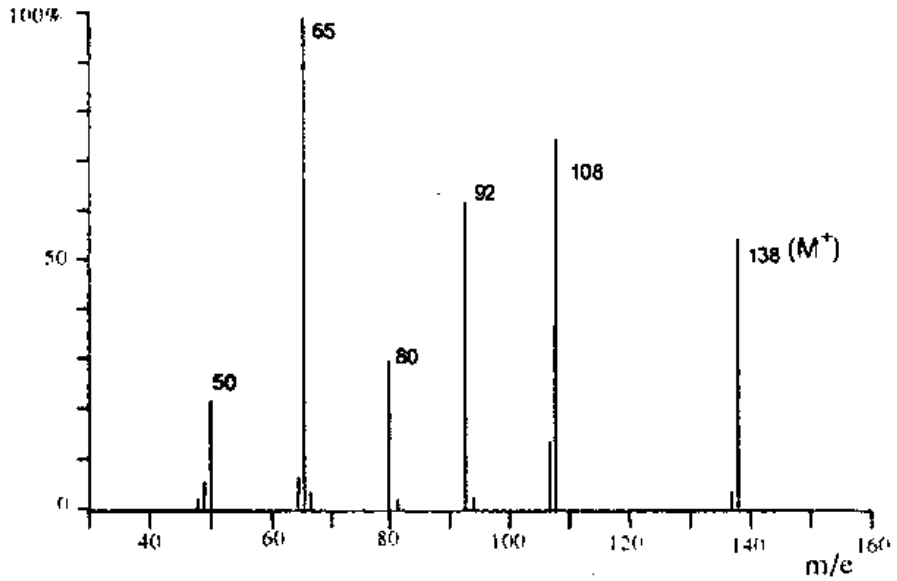

hoặc:




Vì vậy để khẳng định công thức nào là đúng thì cần phải kết hợp với phương pháp phổ khác (phổ hồng ngoại hay phổ cộng hưởng từ hạt nhân).

**Ví dụ 3:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có công thức cộng $C_6H_6N_2O_2$ và phổ khối lượng ở hình dưới:






https://tieulun.hopto.org

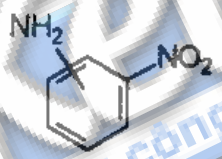
*Giải:*

Lập bảng tính hiệu số m/e:

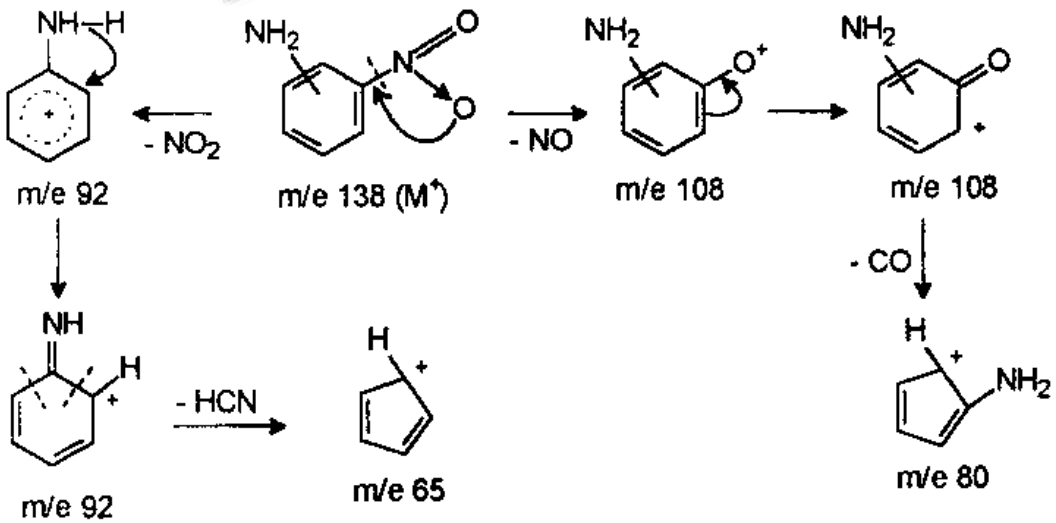
| m/e | 138 | 108 | 92 | 80 | 65 |
|---|---|---|---|---|---|
| 108 | 30 | | | | |
| 92 | 46 | 16 | | | |
| 80 | 58 | 28 | 12 | | |
| 65 | 43 | 43 | 27 | 15 | |
| 51 | 87 | 57 | 41 | 29 | 14 |

- Từ M⁺=138 về m/e 108 cắt 30 là nhóm -N=O
- Từ M⁺=138 về m/e 92 cắt 46 là nhóm $-NO_2$
- Từ công thức cộng $C_6H_6N_2O_2$ trừ đi $NO_2$ còn $C_6H_6N$, chứng tỏ có vòng benzen gắn với nhóm thế chứa nitơ:

do đó có thể giả thiết công thức cấu tạo của nó là:




Giải thích cơ chế phá vỡ phân tử:



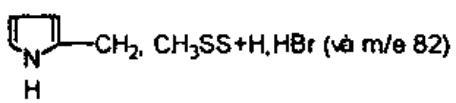
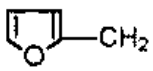
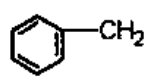
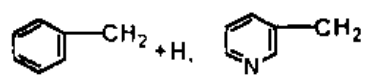
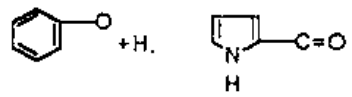

Vậy công thức trên là phù hợp.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

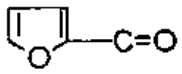
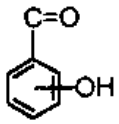
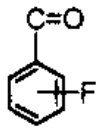
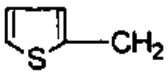
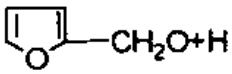
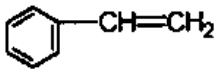
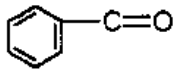
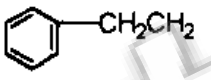
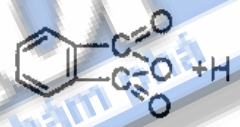
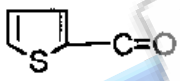
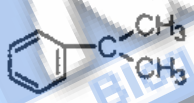
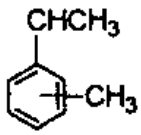
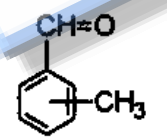
***Bảng 5.2*** *Bảng số khối của một số mảnh ion.*

| m/e | Mảnh ion | m/e | Mảnh ion |
|---|---|---|---|
| 14 | $CH_2$ | 56 | $C_4H_8$, $C_3H_4O$ |
| 15 | $CH_3$ | 57 | $C_4H_9$, $C_2H_5C{=}O$ |
| 16 | O, $CH_4$ | 58 | $CH_3C(=O)CH_2+H$, $C_2H_5CHNH_2$, |
| 17 | OH, $NH_3$ | | $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$ |
| 18 | $H_2O$, $NH_4$ | 59 | $(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$, |
| 19 | F | | $O{=}C\text{-}OCH_3$, $NH_2C(CH_2){=}O+H$ |
| 20 | HF | 60 | $CH_2ONO$, $CH_2COOH+H$ |
| 26 | $C{\equiv}N$, $C_2H_2$ | 61 | $CH_2COOH+2H$, $CH_2SCH_3$, |
| 27 | $C_2H_3$ | | $CH_2CH_2SH$ |
| 28 | $C_2H_4$, CO, $N_2$ | 68 | $CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$ |
| 29 | $C_2H_5$, COH | 69 | $C_5H_9$, $CF_3$, $C_4H_5O$ |
| 30 | $CH_2NH_2$, NO | 70 | $C_5H_{10}$ |
| 31 | $CH_2OH$, $OCH_3$ | 71 | $C_5H_{11}$, $C_3H_7C{=}O$ |
| 33 | SH | 72 | $C_2H_5C(=O)CH_2+H$, $C_3H_7CHNH_2$ |
| 34 | $H_2S$ | 73 | $O{=}COC_2H_5$, $CH_2C(=O)OCH_3$ |
| 35 | Cl ( và m/e 37) | 74 | $CH_2C(=O)OCH_3+H$ |
| 36 | HCl (và m/e 38) | 75 | $O{=}COC_2H_5+2H$, $CH_2SC_2H_5$ |
| 39 | $C_3H_3$ | 77 | $C_6H_5$ |
| 40 | $CH_2C{\equiv}N$, Ar | 78 | $C_6H_5+H$ |
| 41 | $C_3H_5$, $CH_2C{\equiv}N+H$ | 79 | $C_6H_5+2H$, Br (và m/e 81) |
| 42 | $C_3H_6$, $CH_2CO$ | 80 |  $CH_2$, $CH_3SS+H$, HBr (và m/e 82) |
| 43 | $C_3H_7$, $CH_3C{=}O$, CONH | 81 |  |
| 44 | $CH_2CH{=}O+H$, $CH_3CHNH_2$, $CO_2$ | 82 | $CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$ |
| 45 | $CH_3CHOH$, $CH_2CH_2OH$, $O{=}CO$, | 83 | $C_6H_{11}$ |
| | $CH_2OCH_3$, $CH_3CH\text{-}O+H$ | 85 | $C_6H_{13}$, $C_4H_9C{=}O$ |
| 46 | $NO_2$ | 86 | $C_3H_7C(=O)CH_2+H$, $C_4H_9CHNH_2$ |
| 47 | $CH_2SH$, $CH_3S$ | 87 | $O{=}COC_3H_7$, $CH_2C(=O)OC_2H_5$, $CH_3CHC(=O)OCH_3$ |
| 48 | $CH_3S+H$ | 88 | $CH_2C(=O)OC_2H_5+H$ |
| 49 | $CH_2Cl$ (và m/e 51) | 91 |  |
| 54 | $CH_2CH_2C{\equiv}N$ | 92 |  |
| 55 | $C_4H_7$, $CH_2{=}CH\text{-}C{=}O$ | 94 |  |



https://tieulun.hopto.org

*(Bảng 5.2 - tiếp theo)*

| m/e | Mảnh ion | m/e | Mảnh ion |
|---|---|---|---|
| 95 |  | 121 |  |
| 96 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$ | 123 |  |
| 97 | $C_7H_{13}$,  | 127 | I |
| 98 |  | 128 | HI |
| 99 | $C_7H_{15}$ | 131 | $C_3F_5$ |
| 104 | $C_2H_5CHONO_2$,  | 139 | (và m/e 141) |
| 105 |  ,  | 149 |  |
| 111 |  | | |
| 119 | $CF_2CF_3$ ,  ,   | | |

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Chương 6

# PHƯƠNG PHÁP PHỔ TIA X

Một phát hiện quan trọng của nhà bác học Đức Rơnghen (1895) là nhận thấy từ ống phát tia âm cực có phát ra một bức xạ điện từ có khả năng xuyên qua một số tấm chắn, làm đen phim ảnh và ông đặt tên là tia-X. Tia X có chiều dài bước sóng từ 0,1 đến 100 Å. Người ta phân chia ra 3 loại phương pháp: hấp thụ tia X, huỳnh quang tia X và nhiễu xạ tia X. Các phương pháp này đều có ứng dụng trong hoá phân tích.

## 6.1. Cơ sở lí thuyết

### *6.1.1. Nguồn phát tia X*

Tia X sinh ra do một dòng electron có vận tốc cao tạo ra từ catot chuyển động đến và đập vào mặt một bia kim loại làm phát ra, tạo thành một chùm tia mang năng lượng cao đi ra ngoài. Chùm tia đó chính là tia X, còn bia kim loại là anot.

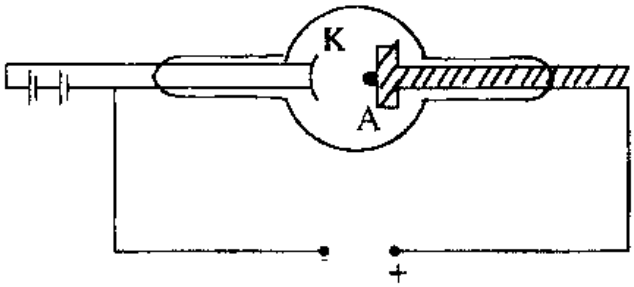
Bia kim loại có thể chế tạo bằng các kim loại khác nhau, nên chùm tia X phát ra có năng lượng khác nhau tức là có bước sóng khác nhau như:

| Vật liệu kim loại | Bước sóng λ ($K_\alpha$, A) |
|---|---|
| Mg | 9,5 |
| Fe | 1,7 |
| Cu | 1,5 |
| Ag | 0,7 |
| W | 0,5 |
| U | 0,1 |

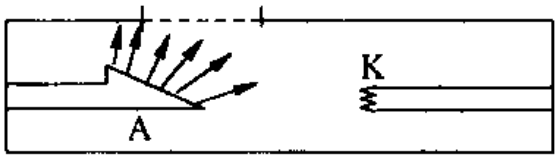
Thiết bị dùng phát tia X gồm các bộ phận: một ống thuỷ tinh hay thạch anh kín có độ chân không cao, trong đó có catot K và anot A. Độ chân không của ống đạt $10^{-6}$-$10^{-7}$ mmHg. Catot K là sợi đốt làm bằng dây vonfram, khi được đốt nóng nhờ một nguồn điện, từ đây phát ra một chùm electron. Anot là một đĩa làm bằng vonfram hay platin đặt nghiêng 45° so với phương truyền của chùm electron. Trên đĩa có thể gắn các miếng kim loại khác nhau tuỳ theo yêu cầu. Điện áp đặt vào ống phát tia X rất cao tuỳ thuộc vào kim loại làm catot, ví dụ catot vonfram có thể vận hành ở điện áp tới 100 KV.



https://tieulun.hopto.org




(a)




(b)

***Hình 6.1** Sơ đồ ống phát tia X*
*K: catot, A: anot (bia).*

### *6.1.2. Bản chất tia X*

Bản chất của tia X có thể giải thích như sau:

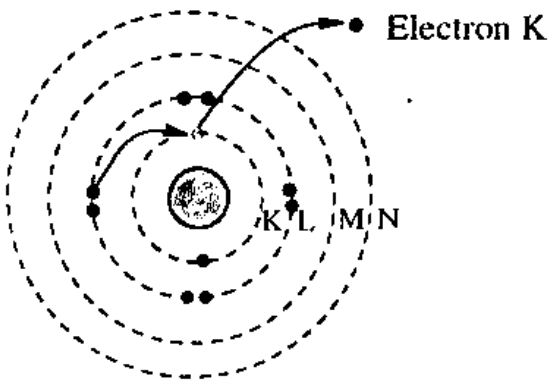
Nguyên tử có cấu tạo gồm hạt nhân và electron chuyển động trên các obitan bao quanh có kí hiệu *(hình 6.2)*:

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ... |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | L | M | N | O | |

Khi chùm electron có động năng lớn chuyển động đập vào bia kim loại, các electron này có thể đi sâu vào các obitan bên trong và làm bật electron nằm ở obitan nguyên tử ra khỏi vị trí của nó tạo ra chỗ trống. Sau đó các electron ở obitan bên ngoài nhảy vào các chỗ trống này, phát ra bức xạ tương ứng với mức năng lượng:

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} \qquad (6.1)$$

$E_{n_2}$ và $E_{n_1}$ là năng lượng của electron ở obitan $n_2$ và $n_1$.



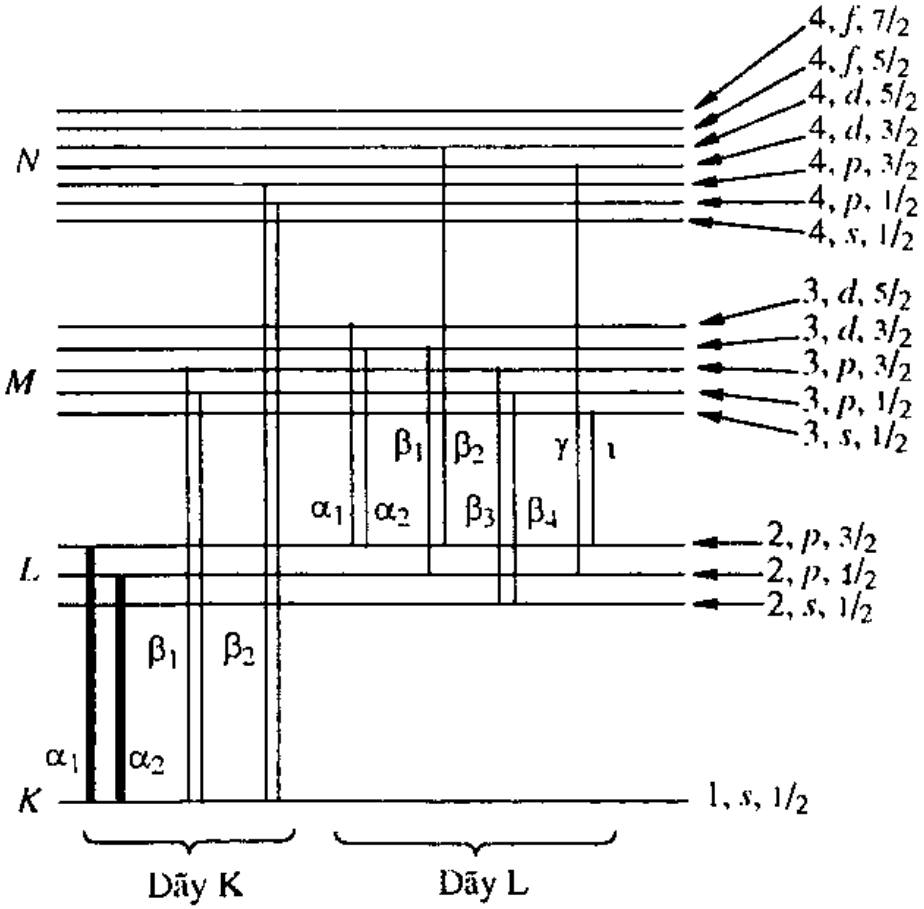

***Hình 6.2** Sơ đồ vỏ electron nguyên tử.*

Ket noi
Sáng tạo công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Giả dụ chùm electron ban đầu đập vào electron ở obitan K làm nó bật ra, sau đó electron ở các obitan phía ngoài nhảy vào chỗ trống ở obitan K, bức xạ phát ra (tia X) được gọi là bức xạ K. Electron từ obitan L, M nhảy vào obitan K thì bức xạ phát ra (tia X) có kí hiệu $K_\alpha$, $K_\beta$. Khi electron từ ngoài nhảy vào obitan L thì bức xạ phát ra có kí hiệu $L_\alpha$, $L_\beta$...Obitan L có một số mức năng lượng khác nhau một ít là $L_1$, $L_2$, $L_3$ cho nên các bức xạ $K_\alpha$ còn phân biệt $K_{\alpha_1}$, $K_{\alpha_2}$, $K_{\alpha_3}$ *(hình 6.3)*.




***Hình 6.3** Sơ đồ mức năng lượng obitan tương ứng với tia X phát ra.*

Năng lượng ΔE được tính dựa theo sự thay đổi mức năng lượng giữa các obitan. Năng lượng của electron ở các obitan được tính theo phương trình:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}.\frac{Z^2}{n^2} \qquad (6.2)$$

ở đây: m là khối lượng electron, e là điện tích của electron, h là hằng số Planck,bằng $6{,}6256.10^{-27}$ erg.s, còn n là số lượng tử chính và cũng là số thứ tự của obitan, Z là số thứ tự nguyên tử.

Do đó: $$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).Z^2 = h\nu \qquad (6.3)$$

rút ra: $$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right).Z^2 \qquad (6.4)$$

vì tốc độ ánh sáng: $c=\nu.\lambda$ nên có:



https://tieulun.hopto.org

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{6.5}$$

từ (6.4) suy ra:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)Z^2 \tag{6.6}$$

đặt $$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

ta có: $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)Z^2 \tag{6.7}$$

R được gọi là hằng số Rydberg.

Theo Mosley (Anh) thì giữa chiều dài sóng $\lambda$ của tia X phát ra và số thứ tự của nguyên tử bị kích thích có mối liên quan với nhau theo biểu thức:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{a}{c}(Z - \sigma)^2 \tag{6.8}$$

ở đây c là tốc độ ánh sáng, a là hằng số, Z là số thứ tự nguyên tử, $\sigma$ là hằng số phụ thuộc vào dãy phổ (ví dụ vạch $K_\alpha$, $K_\beta$, $L_\alpha$, $L_\beta$,...). Phương trình (6.8) chỉ ra rằng $\lambda$ liên quan với số thứ tự nguyên tử chứ không phải khối lượng nguyên tử. Mối liên quan $\lambda$ và Z có thể biểu diễn gần đúng theo biểu thức sau:

$$\lambda \approx \frac{A}{Z^2} \tag{6.9}$$

ở đây A là hằng số đối với mỗi dãy K, L, M,...ví dụ với dãy K thì A bằng 1300 và:

$$\lambda \approx \frac{1300}{Z^2} \tag{6.10}$$

Hình 6.4 chỉ ra phổ tia X của bia kim loại vonfram (W) và crom (Cr) với thế kích thích ống phát tia X là 45 KV và 50 KV.

Hình 6.5 chỉ ra đường cong phổ tia X liên tục của một số nguyên tố kim loại ở 10 KeV, cường độ cực đại của chúng ở 1,8-2,0 Å.

Hình 6.6 chỉ ra phổ tia X của molipđen gồm có hai đỉnh nhọn ứng với bức xạ $K_\alpha$ và $K_\beta$ và một đỉnh rộng và thấp gọi là bức xạ trắng, ngoài ra còn có một bước sóng cực tiểu ($\lambda_{min}$). Bước sóng này tương ứng với năng lượng cực đại của electron, $\lambda_{min}$ còn gọi là bước sóng ngưỡng. Giá trị của nó tỉ lệ với thế kích thích ở ống phát tia X theo phương trình:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{V.e} \tag{6.11}$$

ở đây h là hằng số Plank, c là tốc độ ánh sáng, e là điện tích electron và V là thế kích thích. Thay vào phương trình (6.11) nhận được:

$$\lambda_{min} = \frac{(6{,}62\text{x}10^{-27}\,\text{erg.s})(3\text{x}10^{10}\,\text{cm/s})\text{xvon.culong}\,\text{Å}^{o}}{(1{,}6\text{x}10^{-19}\,\text{culong})(\text{Vvon})\text{x}10^{7}\,\text{ergx}10^{-8}\,\text{cm}}$$



https://tieulun.hopto.org

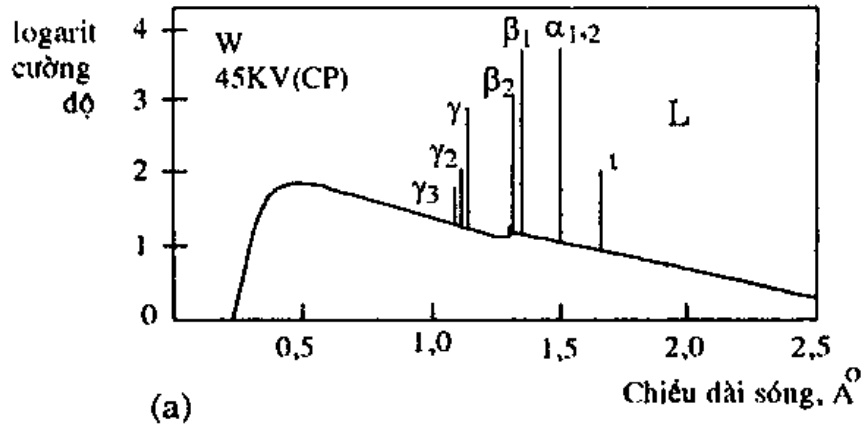
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

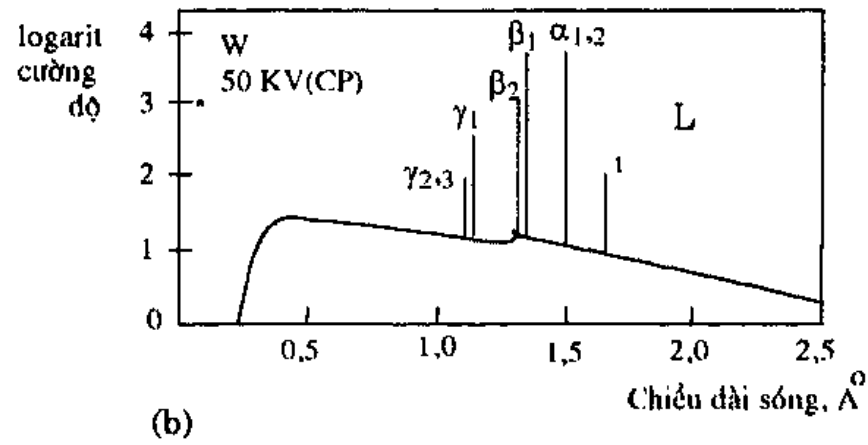
tính ra được: $\lambda_{min} = \frac{12.400}{V}(\mathring{A})$ đơn vị của $\lambda_{min}$ tính ra Angstron (Å).

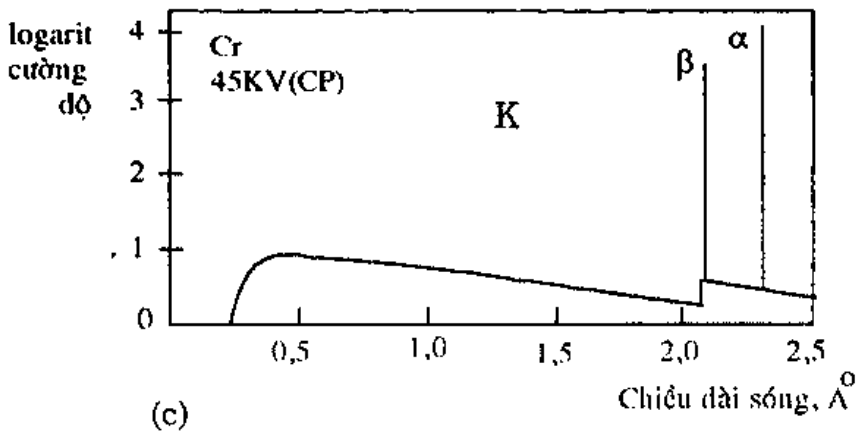
Ví dụ thế kích thích của ống phát tia X là 62 KV thì chiều dài bước sóng $\lambda_{min}$ là:

$$\lambda = \frac{12.400}{62.000V} = 0,2\,\mathring{A}$$

Bảng 6.1 cho các vạch đặc trưng của một số nguyên tố đặt ở anot dưới các điện áp kích thích khác nhau.



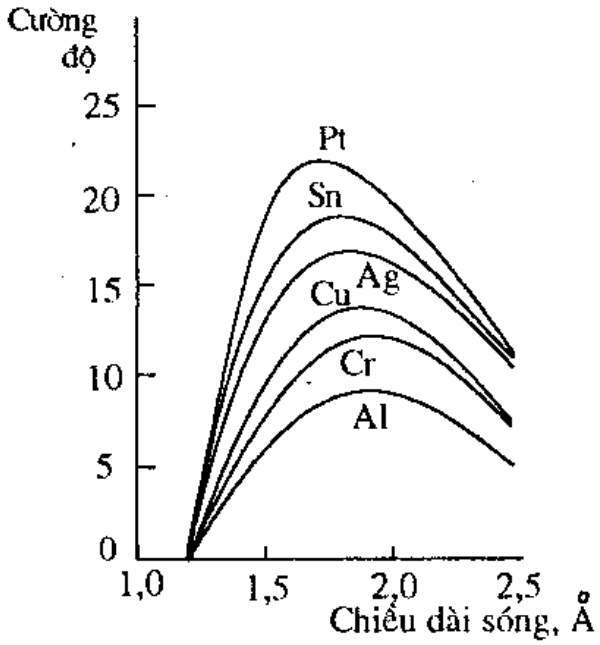



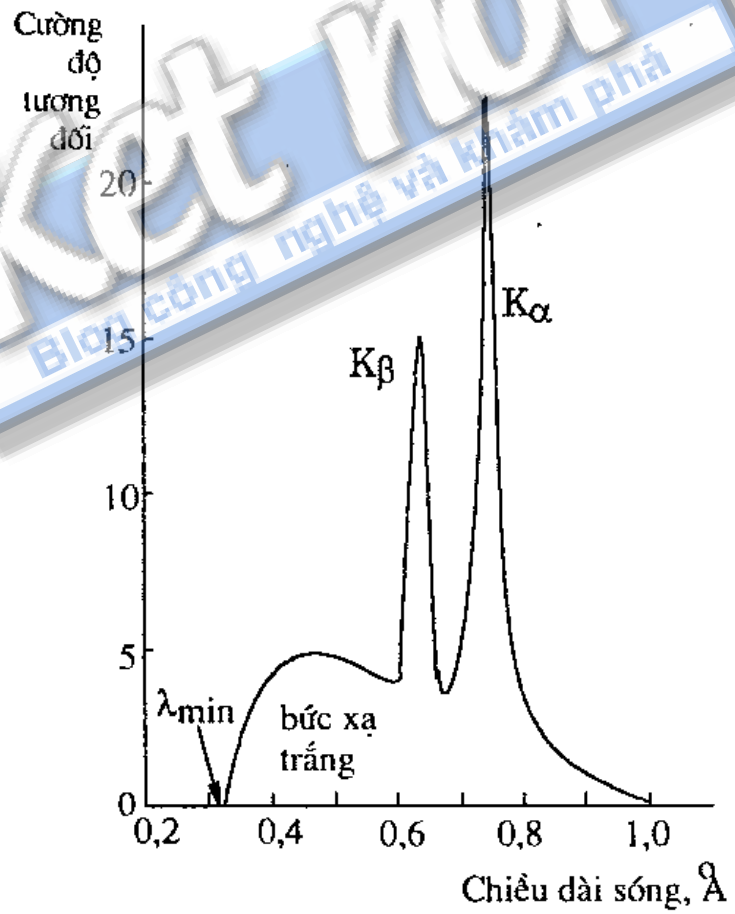

***Hình 6.4*** *Phổ tia X của* *a) bia W ở 45 KV (thế kích thích)*
*b) bia W ở 50 KV*
*c) bia Cr ở 45 KV*



https://tieulun.hopto.org




*Hình 6.5 Phổ tia X liên tục của một số bia kim loại với năng lượng 10 KeV.*




***Hình 6.6** Phổ tia X của molipđen.*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 6.1*** *Vạch đặc trưng của một số nguyên tố đặt ở bia anot.*

| Nguyên tố | Vạch đặc trưng (A°) | | | Thế kích thích (KV) |
|---|---|---|---|---|
| | $K_{\alpha_1}$ | $K_{\alpha_2}$ | $K_{\beta}$ | |
| Co | 1,7899 | 1,7928 | 1,6208 | 7,7 |
| Cr | 2,2896 | 2,2935 | 2,0848 | 6,0 |
| Cu | 1,5405 | 1,5443 | 1,3921 | 8,9 |
| Fe | 1,9360 | 1,9399 | 1,7565 | 7,1 |
| Mo | 0,7093 | 0,7135 | 0,6325 | 20,0 |
| Ni | 1,6578 | 1,6618 | 1,5001 | 8,3 |

### *6.1.3. Sự tương tác của tia X với vật chất*

Khi một chùm tia X đi qua một lớp vật chất, một phần năng lượng của nó bị mất đi do nhiễu xạ và một phần do bị hấp thụ. Cường độ của chùm tia X bị suy giảm do bị hấp thụ cũng tuân theo định luật Beer:

$$I = I_o e^{-\mu l \rho} \qquad (6.12)$$

ở đây:

$I_o$ là cường độ tia X đến.

I là cường độ tia X sau khi đi qua vật chất.

l là chiều dày lớp mỏng, cm.

$\mu$ là hệ số hấp thụ khối, $cm^2/g$

$\rho$ là mật độ chất hấp thụ, $g/cm^3$

Hệ số hấp thụ khối của nguyên tố phụ thuộc vào trạng thái vật lí của chất hấp thụ. Nhưng nó bị giảm nhanh với sự giảm chiều dài sóng của tia X theo mối quan hệ sau:

$$\mu = \frac{cN}{A} Z^4 \lambda^3 \qquad (6.13)$$

ở đây:

c là hằng số tỉ lệ.

N là số Avogadro.

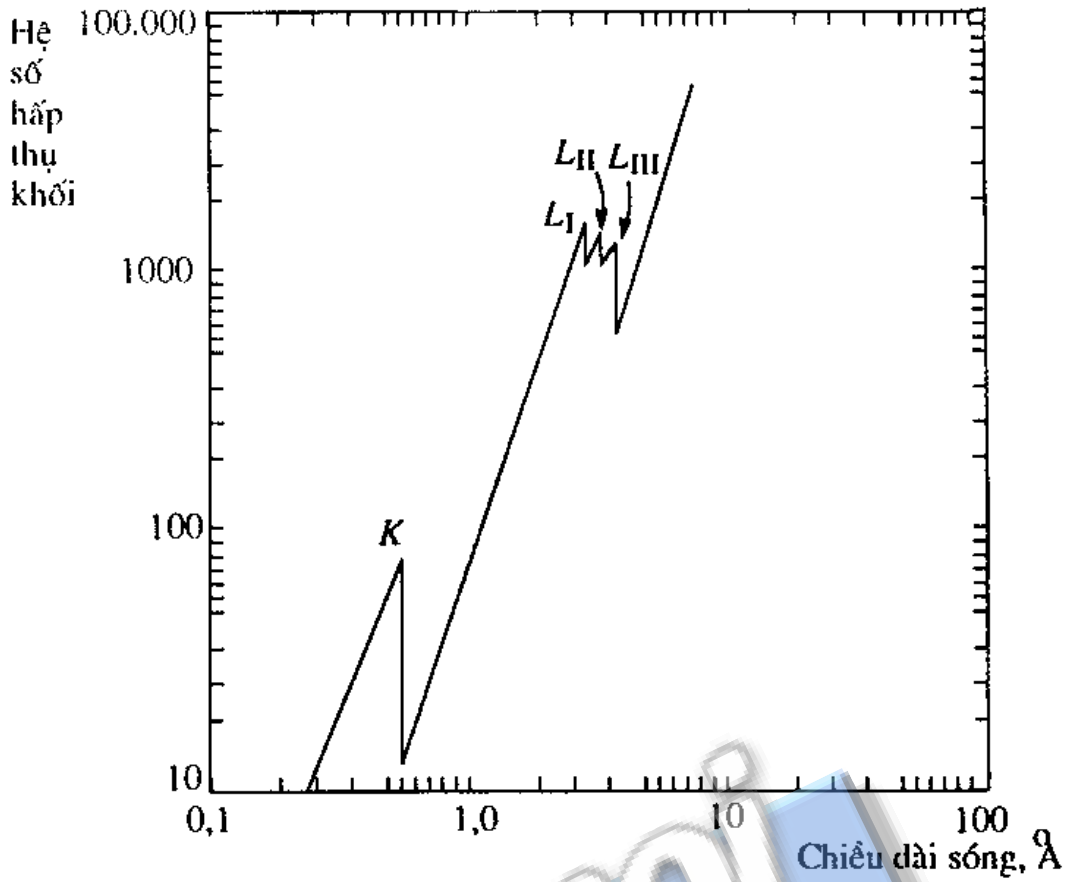
A là trọng lượng nguyên tử của nguyên tố hấp thụ.

$\lambda$ là chiều dài sóng của tia X.

Z là số thứ tự nguyên tố.



https://tieulun.hopto.org




***Hình 6.7** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối vào chiều dài sóng của molipden (Mo).*

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối vào chiều dài sóng của tia X là một đường cong có các gấp khúc, mà các điểm gấp khúc ấy tương ứng với năng lượng cần thiết để kích thích electron từ obitan thấp lên obitan cao. Hình 6.7 chỉ ra đồ thị phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối vào chiều dài sóng của molipden. Các điểm gấp khúc tương ứng với bước nhảy electron từ lớp K và lớp L ra ngoài. Các điểm gấp khúc đó được gọi là bờ hấp thụ.

**Phương trình Vulf-Bragg**

Chùm tia X chiếu vào tinh thể tạo với mặt tinh thể một góc θ, khoảng cách giữa các mặt tinh thể là d. Trên hình 6.8, tia X đến điểm A và B của hai mặt tinh thể $P_1$ và $P_2$, sau đó phản xạ, trên các nút ở cùng mặt phẳng có cùng pha còn trên các nút ở hai mặt phẳng là khác pha. Giả dụ quang trình của hai tia $X_1$ và $X_2$ chiếu vào điểm A và B của hai mặt có hiệu số là $\overline{CB} + \overline{DB}$. Theo định luật giao thoa ánh sáng thì hiệu quang trình phải bằng số nguyên lần độ dài sóng :

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{DB}$$

đặt $$\overline{CB} = \overline{DB} = l$$

có $$n\lambda = 2l$$

Từ tam giác ABC thấy: $l = d\sin\theta$ do đó:

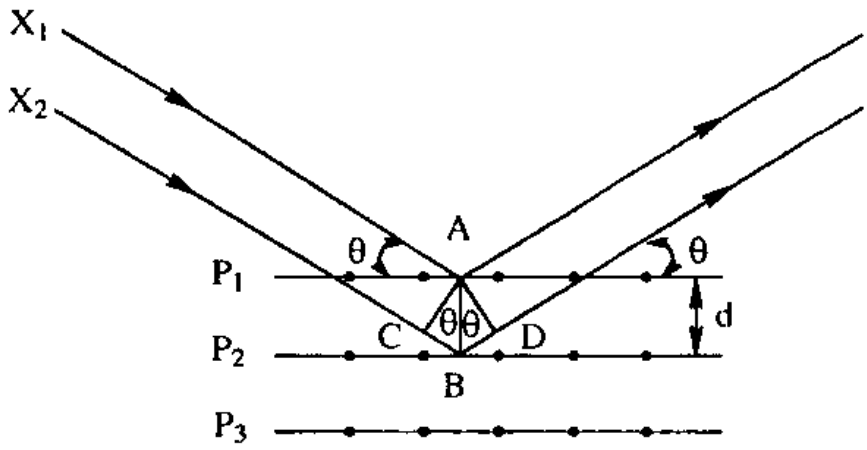
$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (6.14)$$

n là số nguyên.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.8** Sự tán xạ tia X từ các mặt phẳng tinh thể.*

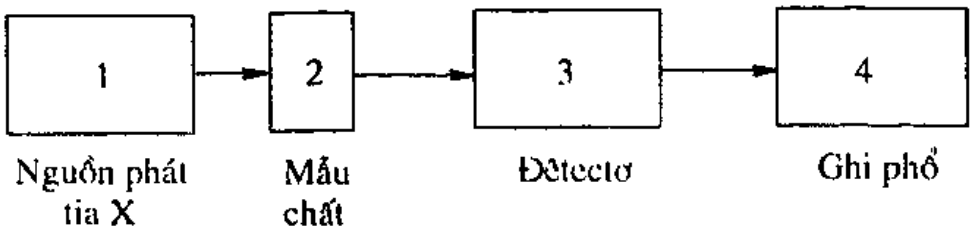
Phương trình (6.14) được gọi là phương trình Vulf-Bragg, đó là phương trình cơ bản cho việc đo bước sóng các tia X để nghiên cứu cấu tạo mạng tinh thể.

## 6.2. Nguyên lí cấu tạo phổ kế Rơnghen

Phổ kế Rơnghen có 3 loại:

- Phổ kế Rơnghen hấp thụ,
- Phổ kế Rơnghen huỳnh quang hay phát xạ,
- Phổ kế Rơnghen nhiễu xạ.

Sơ đồ chung của các loại phổ kế này có thể mô tả như sau: (1) nguồn phát tia X; (2) mẫu chất; (3) đêtectơ; (4) ghi phổ *(hình 6.9)*.




***Hình 6.9** Sơ đồ khối phổ kế Rơnghen.*

(1) Nguồn phát tia X: có tên gọi là ống tia X, được sản xuất theo yêu cầu chuyên dụng như sử dụng trong y tế, trong công nghiệp và trong hóa phân tích. Tùy theo anot được chế tạo bằng kim loại nào mà chùm tia X phát ra có bước sóng tương ứng *(xem bảng 6.1)*. Trong nhiễu xạ tia X thường dùng ống đồng (Cu), ống coban (Co), ống molipđen (Mo) và ống bạc (Ag). Căn cứ theo yêu cầu phân tích mà lựa chọn loại ống tia X thích hợp.

(2) Mẫu chất: mẫu đo phổ Rơnghen có thể ở dạng bột rắn, đơn tinh thể, bản mỏng, dạng lỏng và cũng có thể ở dạng khí. Tùy thuộc vào yêu cầu đo mà có phương pháp riêng chuẩn bị mẫu.

(3) Đêtectơ: kỹ thuật phát hiện và ghi lại các tín hiệu phổ tia X có thể thực hiện theo phương pháp chụp phim ảnh hay phương pháp ống đếm. Cả hai phương pháp này đều phụ thuộc vào khả năng của tia X ion hóa vật chất.



https://tieulun.hopto.org

***a) Phương pháp chụp phim ảnh:*** Để ghi lại vị trí và cường độ tín hiệu tia X có thể sử dụng phương pháp chụp phim phẳng hay vòng. Độ đen của ảnh trên phim biểu hiện mối quan hệ:

$$D = \log \frac{I_o}{I}$$

$I_o$ và I là cường độ tia X trước và sau khi đi qua mẫu, còn mật độ quang D được xác định theo phương pháp đo độ đen của ảnh.

Phương pháp chụp phim được sử dụng chủ yếu cho phương pháp nhiễu xạ tia X đo mẫu dạng bột hay đơn tinh thể.

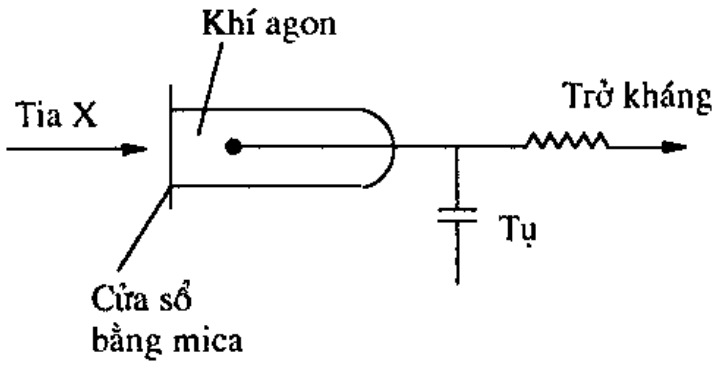
***b) Phương pháp ống đếm:*** Ống đếm có chức năng ghi nhận số lượng tử của tia X nhiễu xạ đi qua ống đếm. Ống đếm lí tưởng là ghi được 100% số lượng tử tới và hiệu suất ghi không thay đổi theo năng lượng của mỗi lượng tử và tổng số lượng tử trong một đơn vị thời gian.

Có bốn loại ống đếm thường dùng:

- Ống đếm Geiger-Muller
- Ống đếm tỉ lệ
- Ống đếm nhấp nháy
- Ống đếm bán dẫn

**Ống đếm Geiger-Muller**

Sơ đồ ống đếm Geiger-Muller chỉ ra ở hình 6.10. Cấu tạo của ống đếm Geiger gồm một ống chứa đầy khí agon và một sợi dây đặt dọc theo tâm ống, duy trì một thế dương 800 đến 2500V. Khi chùm tia X chiếu vào ống Geiger sẽ đập vào lớp khí trong ống tạo thành ion và electron, electron sinh ra chuyển động đến anot còn ion dương ra điện cực phía ngoài. Electron được tăng tốc bằng gradien thế, gây ra sự ion hoá một số lớn nguyên tử agon dẫn đến hình thành một đám electron đi đến anot. Kết quả tạo ra một xung từ 1 đến 10V, có thể đo được dễ dàng nhờ một mạng điện đơn giản. Ống Geiger cho tín hiệu cao nhất đối với cường độ tia X. Nó còn khiếm khuyết là chỉ dùng để tính tốc độ thấp và hiệu suất giảm nhanh khi bước sóng nhỏ hơn 1A. Vì biên độ của xung không phụ thuộc vào năng lượng tia X gây ra sự ion hoá, nên ống Geiger không dùng để đo năng lượng bức xạ ion hoá.




***Hình 6.10 Sơ đồ ống đếm Geiger-Muller.***


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

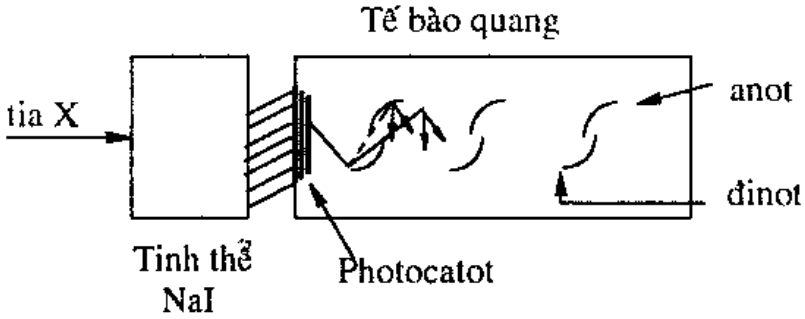
**Ống đếm tỉ lệ**

Ống đếm tỉ lệ có cấu tạo tương tự ống Geiger chỉ khác là khí đổ đầy ống là khí nặng hơn như xenon hay kripton; khí này dễ bị ion hoá. Ống đếm tỉ lệ vận hành ở thế thấp hơn ống Geiger. Xung đi ra từ ống đếm tỉ lệ thuận với cường độ chùm tia X đi vào ống đếm, có thể đo được nhờ một mạch riêng.

Thời gian đo của ống đếm rất ngắn (~0,2μs) có thể dùng để đo tốc độ cao. Độ nhạy và hiệu suất của nó tương tự ống đếm Geiger.

**Ống đếm nhấp nháy**

Hình 6.11 chỉ ra sơ đồ ống đếm nhấp nháy. Ống đếm gồm một tinh thể natri iođua lớn, khi X đập vào tinh thể, những xung của vùng ánh sáng nhìn thấy được phát ra và được phát hiện nhờ một tế bào quang điện.




***Hình 6.11** Sơ đồ ống đếm nhấp nháy.*

**Ống đếm bán dẫn**

Ống đếm bán dẫn gồm một lớp vật liệu loại n trên bề mặt một bản mỏng chất loại p. Electron sinh ra từ chùm tia X tạo ra một vùng dẫn và dòng điện tỉ lệ tuyến tính với năng lượng của chùm tia X chiếu vào ban đầu. Bất lợi của ống đếm bán dẫn là nó phải làm việc ở nhiệt độ rất thấp để tránh nhiễu.

Chỉ tiêu kĩ thuật của ống đếm được đánh giá theo :

- Hiệu suất đếm xung là tỉ số giữa xung đếm được và tổng số các xung đi đến ống đếm.
- Thời gian chết là thời gian ngắn nhất sau khi nhận được một xung của lượng tử trước và sẵn sàng đếm xung mới.
- Nền tín hiệu phải nhỏ so với tín hiệu.

Một số chỉ tiêu kĩ thuật cơ bản của ống đếm được ghi ở bảng 6.2.

***Bảng 6.2** Chỉ tiêu kỹ thuật của một số ống đếm.*

| Chỉ tiêu / Loại ống đếm | Hiệu suất ghi (%) | Thời gian chết (μs) | Năng lượng (KeV) | Loại trừ tia huỳnh quang |
|---|---|---|---|---|
| Ống đếm tỉ lệ | 60 | <2 | 3-30 | không |
| Ống đếm nhấp nháy | >90 | ~1 | 5-50 | không |
| Ống đếm bán dẫn | >95 | <1 | 2-50 | có |

*Ghi chú: Ống đếm có hiệu suất ghi càng lớn và thời gian chết càng nhỏ thì càng tốt .*



https://tieulun.hopto.org

## 6.3. Kĩ thuật đo nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo, về mặt kĩ thuật có thể thực hiện theo các phương pháp sau:

(1) Phương pháp chụp ảnh Laue

(2) Phương pháp tia X Bragg

(3) Phương pháp đơn tinh thể quay

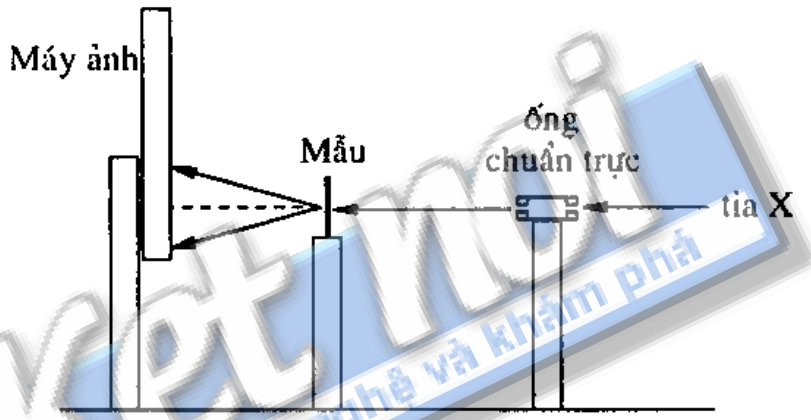
(4) Phương pháp bột

### *6.3.1. Phương pháp chụp ảnh Laue*

Phương pháp chụp ảnh Laue có thể thực hiện theo hai cách khác nhau:

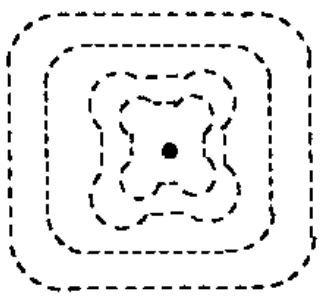
- Phương pháp truyền qua
- Phương pháp phản xạ ngược

***a) Phương pháp truyền qua:*** Sơ đồ thiết bị đo được đặt theo hình 6.12, tia X đi qua ống chuẩn trực, đến mẫu và xuyên qua mẫu cho ảnh trên phim. Mẫu đo là đơn tinh thể.




***Hình 6.12** Sơ đồ thiết bị đo mẫu theo phương pháp truyền qua Laue.*

Ảnh Laue nhận được là các vết chấm hình êlip, khi chùm tia X đi dọc theo trục đối xứng của tinh thể *(hình 6.13)*. Các điểm ở trên cùng một vết êlip được tạo ra bởi mặt phẳng thuộc về một họ, nghĩa là cùng song song với một hướng nhất định. Sự sắp xếp các vết nhiễu xạ cho thông tin về tính đối xứng của tinh thể nghiên cứu.



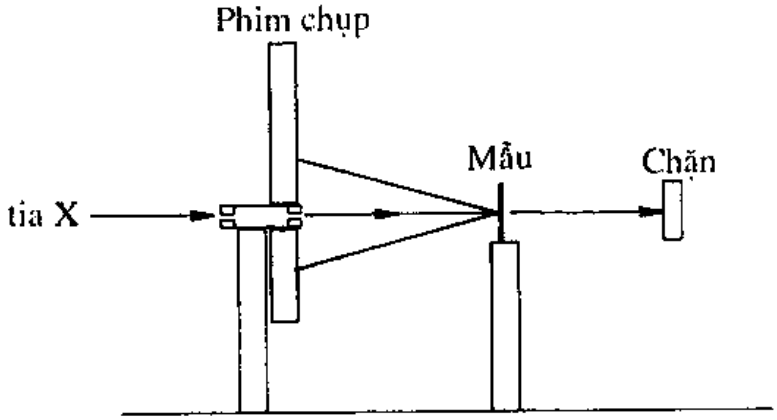
***Hình 6.13** Ảnh Laue của hệ lập phương đơn giản.*

***b) Phương pháp phản xạ ngược*** của Laue tương tự phương pháp truyền qua chỉ khác bố trí ảnh ghi và nguồn phát tia X khác đi *(hình 6.14)*.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.14** Sơ đồ thiết bị đo theo phương pháp phản xạ ngược Laue.*

### *6.3.2. Phương pháp tia X Bragg*

Phương pháp này dựa trên phương trình Bragg:

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (6.14)$$

Khi dùng một chùm tia X có bước sóng $\lambda$ xác định chiếu vào mẫu thì khả năng phản xạ cực đại phụ thuộc vào góc $\theta$ giữa tia X chiếu vào và mặt phẳng tinh thể. Nếu $\theta$ tăng đều đặn tương ứng với giá trị n=1,2,3...thì sự phản xạ sẽ cực đại tương ứng với các giá trị của $\theta$ như sau:

$$\theta = \arcsin 1.\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

$$\theta = \arcsin 2.\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

$$\theta = \arcsin 3.\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

...

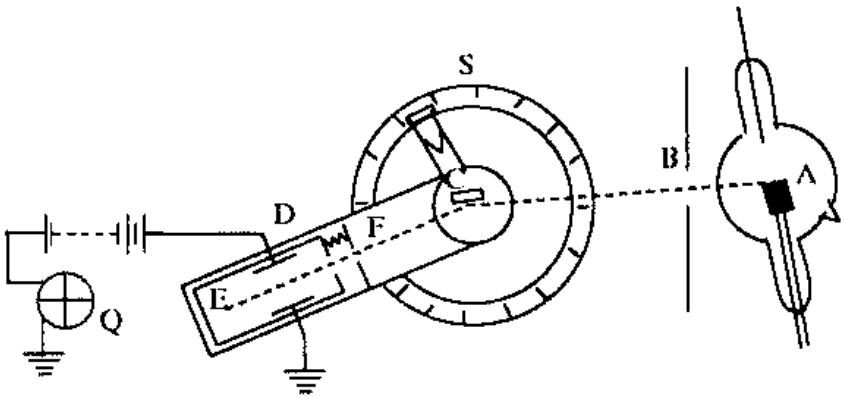
$$\theta = \arcsin n.\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

Sự phản xạ tương ứng với n=1 được gọi là sự phản xạ bậc 1, sự phản xạ tương ứng với n=2 được gọi là sự phản xạ bậc 2,v.v...Từ các phương trình trên nhận thấy rằng nếu $\theta$ đo được tương ứng với các giá trị n thì có thể tính được d vì chiều dài bước sóng $\lambda$ của tia X chiếu vào đã biết. Cường độ của các đỉnh phổ thay đổi theo giá trị $\theta$ hay theo bậc phản xạ, do đó khi nghiên cứu cường độ của phổ tia X có thể nhận được các thông tin về sự sắp xếp các mặt phẳng của các nguyên tử khác nhau trong tinh thể.

Để đo được cường độ vạch phổ, Bragg đã chế tạo một thiết bị riêng như sơ đồ hình 6.15.

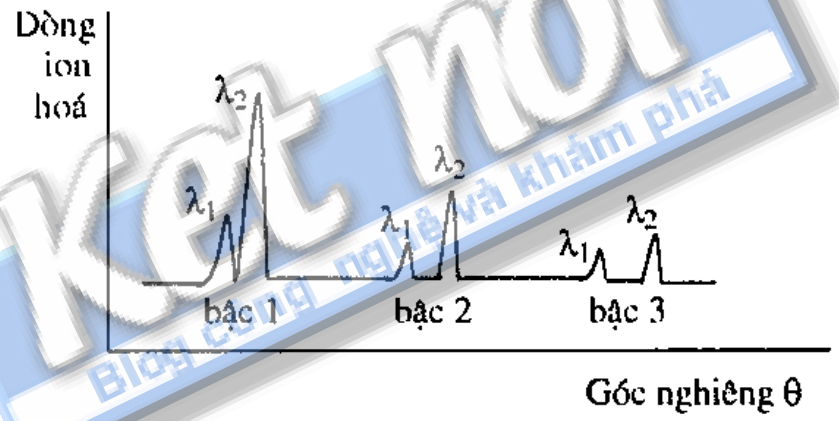


https://tieulun.hopto.org




***Hình 6.15** Sơ đồ phổ kế tia X theo Bragg.*
*A: ống phát tia X; B: khe vào; C: mẫu đo; D: ống đếm;*
*Q: điện kế tử cực đo cường độ dòng ion hoá; S: thang điều chỉnh góc θ.*

Theo sơ đồ này thì chùm tia X có bước sóng xác định đi từ ống phát tia X đi vào mẫu đo (c) được đặt bên trong một máy ảnh tròn. Nhờ một bộ phận điều chỉnh góc θ, chùm tia phản xạ đi vào ống đếm (D), rồi biến thành tín hiệu điện, ghi sự phụ thuộc cường độ tia phản xạ theo góc θ. Vì góc θ được điều chỉnh tương ứng với các giá trị n nên trên phổ tia X nhận được các bước sóng λ có độ lớn thay đổi theo bậc phản xạ 1, 2, 3 tương ứng với các giá trị $\theta_1$, $\theta_2$, $\theta_3$ *(hình 6.16)*.




***Hình 6.16** Phổ tia X đo theo Bragg*
*(cường độ tín hiệu phụ thuộc góc nghiêng θ).*

**Tính giá trị λ:**

Từ phương trình (6.14) suy ra:

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{2\sin\theta}{n}$$

Tỉ số λ/d được gọi là hằng số mạng. Từ đó thấy nếu biết được d có thể tính được λ vì θ và n đã xác định trên phổ tia X Bragg.

**Tính giá trị d:**

Giá trị d của tinh thể được tính theo mỗi loại tinh thể như:

$d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ đối với mạng tinh thể khối lập phương.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$d = \frac{a}{2}$ đối với mạng tinh thể fcc (tinh thể lập phương tâm mặt).

$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ đối với mạng tinh thể bcc (tinh thể lập phương tâm khối).

Giá trị a được tính theo công thức chung:

$$a = \left[\frac{\text{Trọng lượng phân tử x Số nguyên tử trong một đơn vị tế bào}}{\text{Số Avogadro x Tỷ trọng}}\right]^{1/2}$$

Ví dụ tinh thể NaCl thuộc lớp fcc và có 4 nguyên tử trong một tế bào. Tỉ trọng của nó bằng 2,18g/cm$^3$ và trọng lượng phân tử M=58,5g. Số Avogadro là 6,023x10$^{23}$. Do đó:

$$a = \left[\frac{58,5x4}{6,02x10^{23}x2,18}\right]^{1/2} = 5,63x10^{-8}cm$$

từ đó tính được d đối với tinh thể dãy fcc như sau:

$$d = \frac{a}{2} = \frac{5,63x10^{-8}}{2} = 2,815x10^{-8}cm = 2,815\,\text{Å}$$

**Xác định cấu trúc mạng tinh thể:**

Theo lí thuyết tinh thể học thì các mặt mạng tinh thể được đánh chỉ số hkl gọi là chỉ số Miller, khoảng cách giữa các mặt khác nhau nên nó cũng được đánh số $d_{hkl}$, ví dụ khoảng cách giữa các mặt của tinh thể đồng như sau *(bảng 6.3)*.

Do đó phương trình Bragg thể hiện chỉ số Miller được viết như sau:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Theo phương trình trên thì tỉ số giữa khoảng cách $d_{hkl}$ của các mặt trong mạng tinh thể có giá trị khác nhau:

$d_{100}:d_{110}:d_{111} = 1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$ đối với mạng lập phương đơn giản

$d_{100}:d_{110}:d_{111} = 1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{2}{\sqrt{3}}$ đối với mạng tinh thể fcc (tinh thể lập phương tâm mặt)

$d_{100}:d_{110}:d_{111} = 1:\frac{2}{\sqrt{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$ đối với mạng tinh thể bcc (tinh thể lập phương tâm khối)

***Bảng 6.3** Khoảng cách mạng tinh thể $d_{hkl}$ của tinh thể đồng.*

| Chỉ số hkl | Khoảng cách $d_{hkl}$ (Å) |
|---|---|
| 111 | 2,088 |
| 200 | 1,088 |
| 220 | 1,278 |
| 311 | 1,090 |
| 222 | 1,044 |
| 400 | 0,904 |
| 331 | 0,829 |
| 420 | 0,808 |



https://tieulun.hopto.org

Vì vậy, sau khi ghi ảnh nhiễu xạ, tính được giá trị $d_{hkl}$, đối chiếu với tỉ lệ trên có thể sắp xếp mẫu tinh thể đo được thuộc họ tinh thể nào. Ví dụ trường hợp muối NaCl, cường độ phản xạ cực đại tương ứng với các góc θ là 5,9°; 8,4° và 5,20° cho các mặt (100), (110) và (111) ứng với phản xạ bậc 1. Như vậy ta có:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111}=\frac{1}{\sin 5,9}:\frac{1}{\sin 8,4}:\frac{1}{\sin 5,2}$$

$$=\frac{1}{0,128}:\frac{1}{0,146}:\frac{1}{0,906}$$

$$=1:0,704:1,155$$

$$=1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{2}{\sqrt{3}}$$

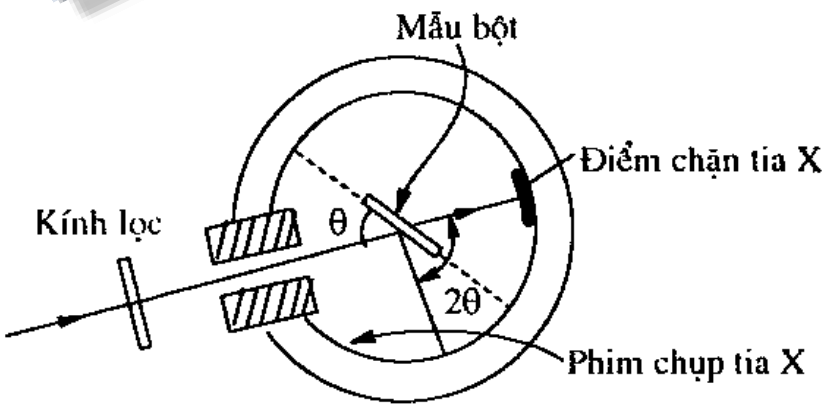
Đối chiếu với tỉ số $d_{hkl}$ ở trên thấy tinh thể NaCl có mạng fcc.

### *6.3.3. Phương pháp đơn tinh thể quay*

Mẫu nghiên cứu (đơn tinh thể) được giữ trên một trụ và có thể quay trong thời gian chiếu tia X qua. Sẽ có một cặp góc θ và khoảng cách d giữa các mặt tinh thể thỏa mãn phương trình Bragg. Ảnh nhiễu xạ là những lớp, từ các lớp này có thể tính được chu kì mạng và các hệ số [*hkl*] của mạng tinh thể.

### *6.3.4. Phương pháp bột*

Ghi ảnh nhiễu xạ theo phương pháp bột được thực hiện bằng một máy ảnh tròn. Mẫu đo dạng bột (khoảng 1mg) được đặt ở tâm của máy ảnh. Chùm tia X chiếu vào mẫu và bị chặn lại ở phía sau. Tia X đến tạo góc θ với mẫu, còn chùm tia nhiễu xạ tạo một góc 2θ với hướng đi của tia X. Phim được cuộn tròn trong máy.

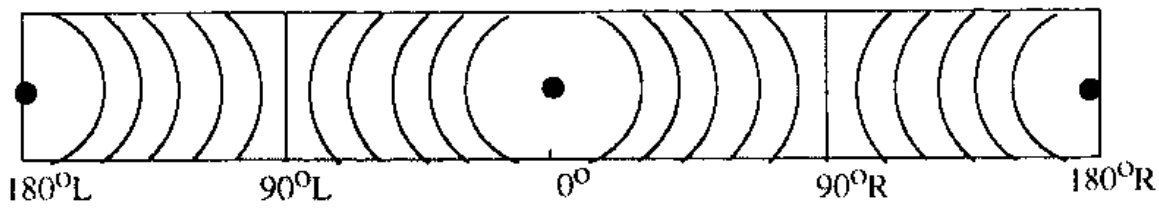



***Hình 6.17** Sơ đồ thiết bị chụp ảnh nhiễu xạ tia X dạng bột.*

Ảnh chụp nhiễu xạ tia X dạng bột là những vòng tròn đồng tâm tương ứng với góc chụp.


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.18** Ảnh nhiễu xạ tia X chụp dạng bột.*

Nếu phim cuộn tròn có bán kính *r*, chu vi của nó là 2πr tương ứng với góc 360° thì góc θ được tính theo:

$$\frac{l}{2\pi r} = \frac{2\theta}{360^o} \qquad (6.15)$$

suy ra

$$\theta = 360x\frac{l}{\pi r} \qquad (6.16)$$

Theo phương trình 6.16, θ chỉ có thể tính được khi biết l và r, và thay θ vào phương trình Bragg có thể tìm được giá trị d, khoảng cách giữa hai mặt phẳng tinh thể.

## 6.4. Phương pháp phân tích định tính tia X huỳnh quang

### *6.4.1. Phổ kế tán sắc chiều dài sóng*

Phân tích định tính tia X có thể thực hiện theo phương pháp phân tích tia X sơ cấp hoặc theo phương pháp tia X huỳnh quang; nhưng theo cách phân tích tia X sơ cấp phải đặt mẫu vào bia kim loại trong ống phát tia X nên phức tạp, ít được sử dụng. Người ta thường sử dụng phương pháp phân tích tia X huỳnh quang. Theo phương pháp này chùm tia X sơ cấp được chiếu vào mẫu phân tích, nguyên tố có trong mẫu bị kích thích và phát ra các tia đặc trưng. Chùm tia X thứ cấp này đi qua tinh thể phân tích, phát ra tia nhiễu xạ đi đến phim ảnh, ghi lại ảnh nhiễu xạ tia X *(xem sơ đồ hình 6.19)*. Thiết bị này được gọi là phổ kế huỳnh quang tia X tán sắc chiều dài sóng.

Theo phương trình Bragg:

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

vì khoảng cách d giữa các mặt của tinh thể phân tích đã biết, (*bảng 6.4*) góc θ đo được trên máy cho nên có thể tính được chiều dài sóng λ của các nguyên tố mẫu phát ra.

Người ta cũng có thể dùng máy đếm để ghi lại phổ nhiễu xạ tia X thay cho phim ảnh.

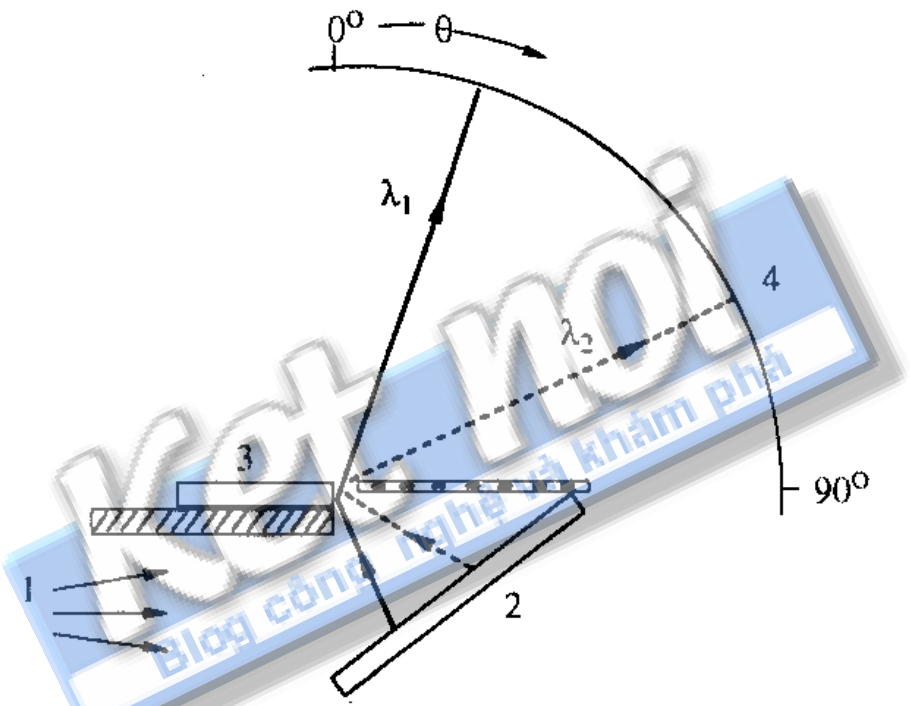


https://tieulun.hopto.org

***Bảng 6.4** Tinh thể phân tích dùng trong máy phân tích tia X huỳnh quang.*

| Tinh thể | 2d, nm | Vùng sóng (A)* | |
|---|---|---|---|
| | | $\lambda_{max}$ | $\lambda_{min}$ |
| Thạch anh | 0,1624 | | |
| Topaz | 0,2712 | 2,67 | 0,24 |
| Liti florua | 0,4026 | 3,97 | 0,35 |
| Natri clorua | 0,5640 | 5,55 | 0,49 |
| Etilendiamin ditactrat | 0,8803 | 8,67 | 0,77 |
| Amoni dihidrophotphat | 1,0650 | 10,50 | 0,93 |
| Kali hidrophotphat | 2,640 | | |

* *$\lambda_{max}$ và $\lambda_{min}$ tương ứng với góc quét 2θ là 160° và 10°.*




***Hình 6.19** Sơ đồ thiết bị phân tích tia X huỳnh quang tán sắc chiều dài sóng dùng phim ghi ảnh nhiễu xạ*
*1. tia X sơ cấp; 2- mẫu; 3-tinh thể phân tích;*
*4-phim ghi ảnh nhiễu xạ*

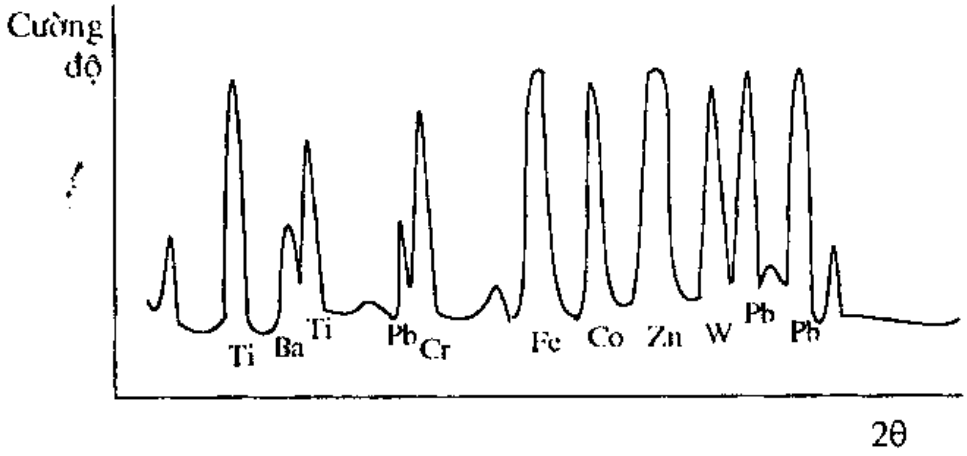
Để phân tích nguyên tố cần chụp phổ tia X huỳnh quang mẫu chất, sau đó đối chiếu các vạch có cường độ mạnh $K_\alpha$ (ghi phổ với góc trượt 2θ từ 10° đến 140°) trước, sau đó xem thêm các vạch có cường độ yếu với phổ chuẩn của các nguyên tố tinh khiết, cần chú ý có thể có các vạch phổ tán xạ của vật liệu chế tạo ống phát tia X, vật liệu bộ chuẩn trực hay màng chắn.

Bảng 6.5 cho vạch phổ đặc trưng $K_{\alpha_1}$ và $K_{\alpha_2}$ của một số nguyên tố.

Hình 6.20 chỉ ra phổ huỳnh quang tia X của một mẫu chưa biết. Chiều dài sóng được biểu thị qua góc tán xạ 2θ và có thể dễ dàng tính ra λ từ 2θ khi biết khoảng cách mặt tinh thể phân tích (theo công thức 6.14).


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.20*** *Phổ kế huỳnh quang tia X của một hợp kim ghi trên phổ kế tán sắc chiều dài sóng.*

***Bảng 6.5*** *Vạch phổ tia X huỳnh quang của một số nguyên tố.*

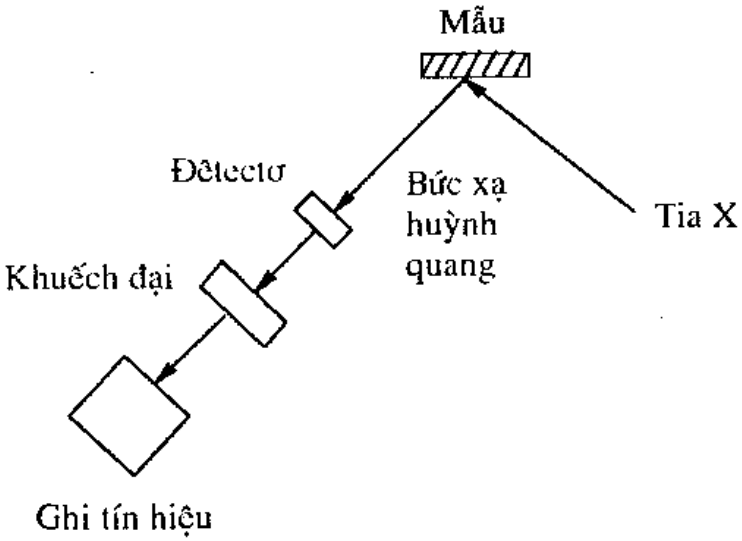
| Nguyên tố | Số thứ tự Z | $K_{\alpha_1}$ (A) | $K_{\alpha_2}$ (A) |
|---|---|---|---|
| Al | 13 | 8,399 | 8,340 |
| Si | 14 | 7,123 | 7,128 |
| P | 15 | 6,154 | 6,157 |
| S | 16 | 5,372 | 5,375 |
| Cl | 17 | 4,727 | 4,730 |
| Ar | 18 | 4,191 | 4,194 |
| K | 19 | 3,741 | 3,744 |
| Ca | 20 | 3,358 | 3,361 |
| Sc | 21 | 3,031 | 3,034 |
| Ti | 22 | 2,748 | 2,752 |
| V | 23 | 2,503 | 2,507 |
| Cr | 24 | 2,289 | 2,293 |
| Mn | 25 | 2,102 | 2,106 |
| Co | 2 | 1,789 | 1,793 |
| Ni | 28 | 1,658 | 1,662 |

### *6.4.2. Phổ kế tán xạ năng lượng*

Phổ kế huỳnh quang tia X còn được đo trên loại thiết bị khác là phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng *(hình 6.21)*. Phổ tia X nhận được thể hiện mối liên quan giữa cường độ tín hiệu và năng lượng tán xạ *(hình 6.22)*.



https://tieulun.hopto.org



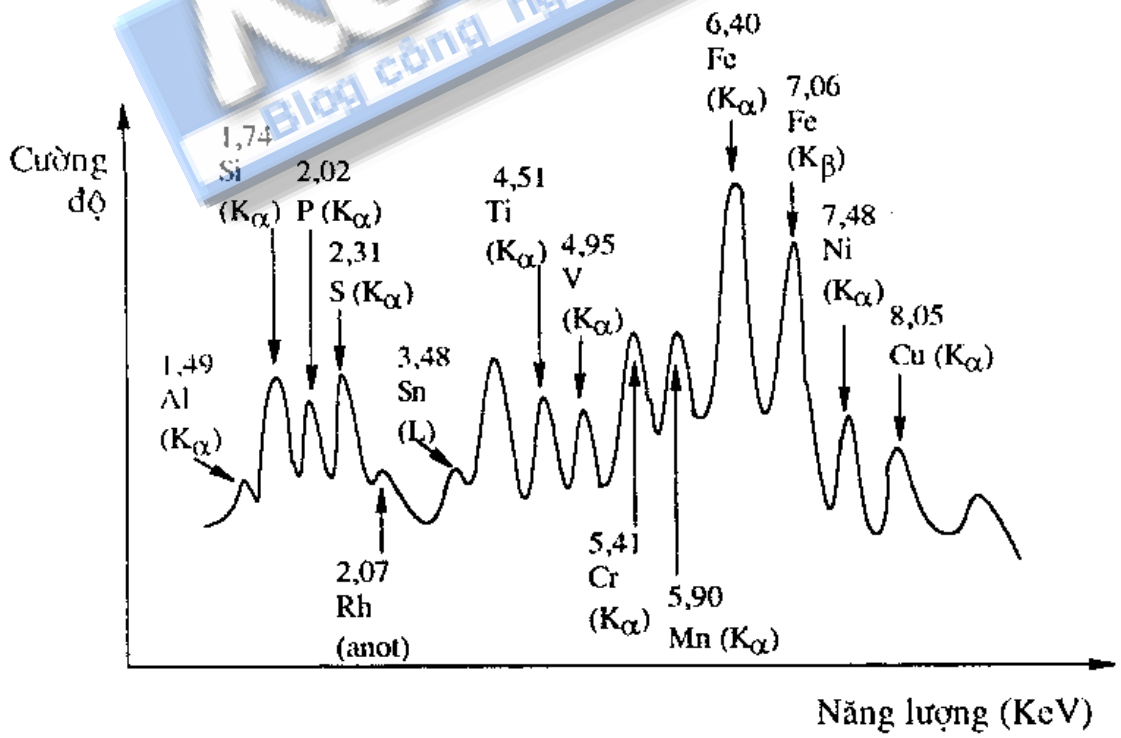

***Hình 6.21** Sơ đồ phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng.*

Theo phương pháp phổ huỳnh quang tia X đo trên phổ kế tán xạ năng lượng, phổ nhận được biểu diễn cường độ tín hiệu phụ thuộc năng lượng tán xạ (KeV). Từ phương trình $\Delta E=h\nu=hc/\lambda$ suy ra chiều dài sóng của tín hiệu phổ khi biết năng lượng (KeV).

Hình 6.22 chỉ ra phổ huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng của một mẫu kim loại sắt có mặt một số kim loại khác (Si, Al, Ti, Cr, Ni,...) trong mẫu; trên các đỉnh đặc trưng cho các kim loại đều ghi giá trị năng lượng (KeV) tương ứng. Từ phổ này ta suy ra chiều dài sóng đặc trưng cho các nguyên tố kim loại theo công thức:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{12,3981}{\Delta E(KeV)} (\text{Å})$$

ở đây h là hằng số Plank, c là tốc độ ánh sáng, $\lambda$ và $\Delta E$ tỉ lệ nghịch với nhau.




***Hình 6.22** Phổ của một mẫu sắt thu được trên phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng và ống anot Rh (các chữ số trên các đỉnh là năng lượng theo KeV).*

Ket noi Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 6.5. Các thông số và chỉ số của mặt mạng tinh thể

Nhiều nguyên tố và hợp chất thu được ở dạng đơn tinh thể với các mặt bậc cao. Tùy theo các yếu tố đối xứng người ta chia các loại tinh thể thành bảng hệ tinh thể như ở hình 6.23:

1- Hệ ba nghiêng *(hình 6.23a)* không có yếu tố đối xứng cao hơn 1.

2- Hệ một nghiêng *(hình 6.23 b và c)* có một trục đối xứng bậc 2 hoặc một mặt đối xứng vuông góc với nó.

3- Hệ trực thoi *(hình 6.23 d, e, f, g)* có hai trục đối xứng bậc 2 vuông góc hay hai mặt đối xứng vuông góc (nhưng không có trục đối xứng bậc cao hơn).

4- Hệ sáu phương *(hình 6.23 h)* có trục đơn đối xứng bậc 6.

5- Hệ ba phương *(hình 6.23 i)* có trục đối xứng bậc 3.

6- Hệ bốn phương *(hình 6.23 j, k)* có trục đơn đối xứng bậc 4.

7- Hệ lập phương *(hình 6.23 l, m, n)* có bốn trục đối xứng bậc 3 song song với đường chéo khối của lập phương.

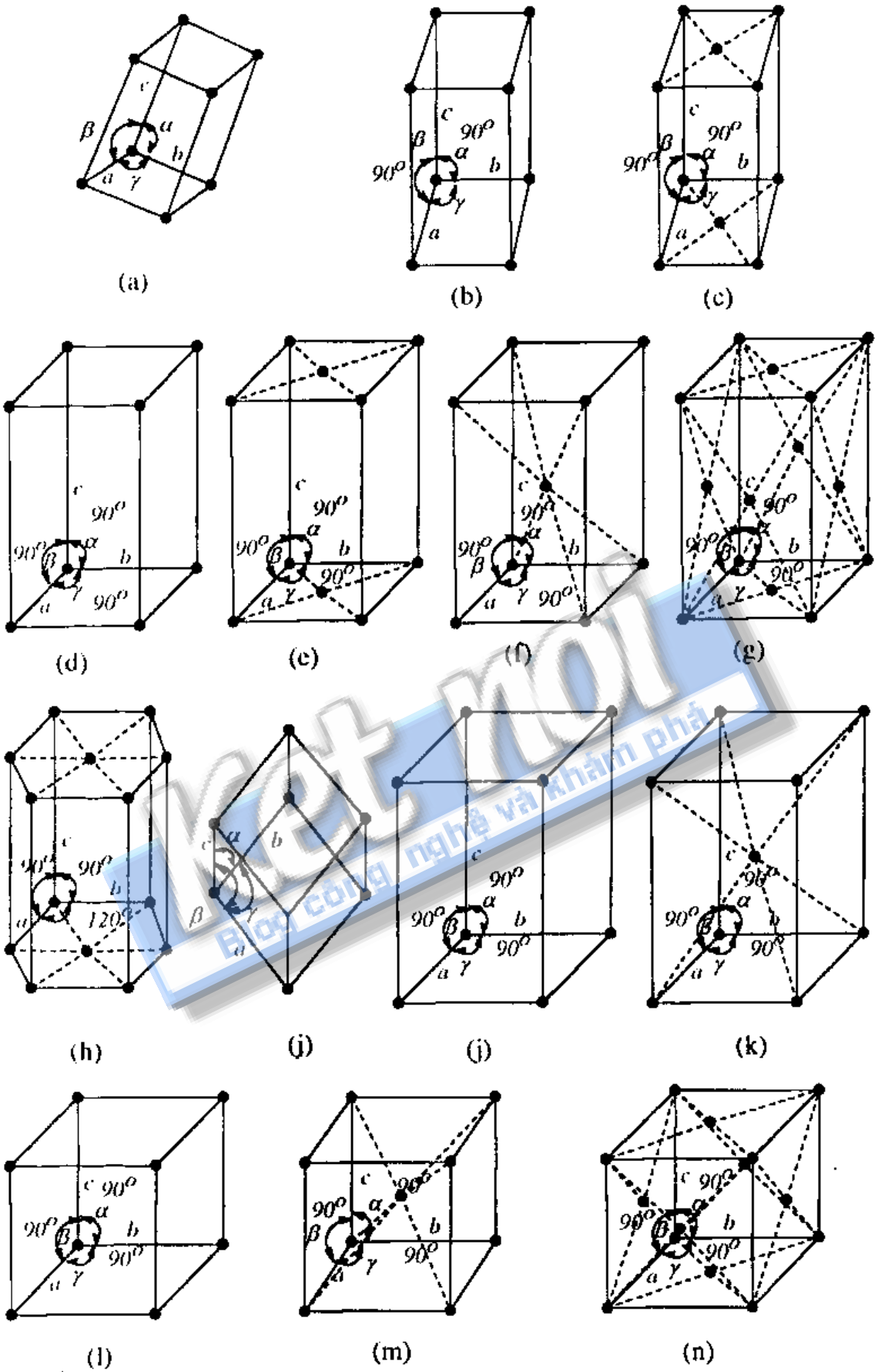
Các mạng tinh thể được đặc trưng qua các thông số chiều dài cạnh a, b, c và độ lớn các góc $\alpha$, $\beta$ và $\gamma$. Các thông số này khác nhau đối với các hệ tinh thể *(xem hình 6.23 và bảng 6,6)*. Hình 6.24 chỉ ra cấu trúc tinh thể ionic đơn giản của các chất NaCl, CsCl và $TiO_2$.

***Bảng 6.6** Các thông số mạng tinh thể.*

| | Các hệ tinh thể | |
|---|---|---|
| 1 | hệ ba nghiêng | $a\neq b\neq c$; $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^o$ |
| 2 | hệ một nghiêng | $a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma\neq 90^o$ |
| 3 | hệ trực thoi | $a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ |
| 4 | hệ sáu phương | $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$ |
| 5 | hệ ba phương | $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^o$ |
| 6 | hệ bốn phương | $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ |
| 7 | hệ lập phương | $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ |



https://tieulun.hopto.org



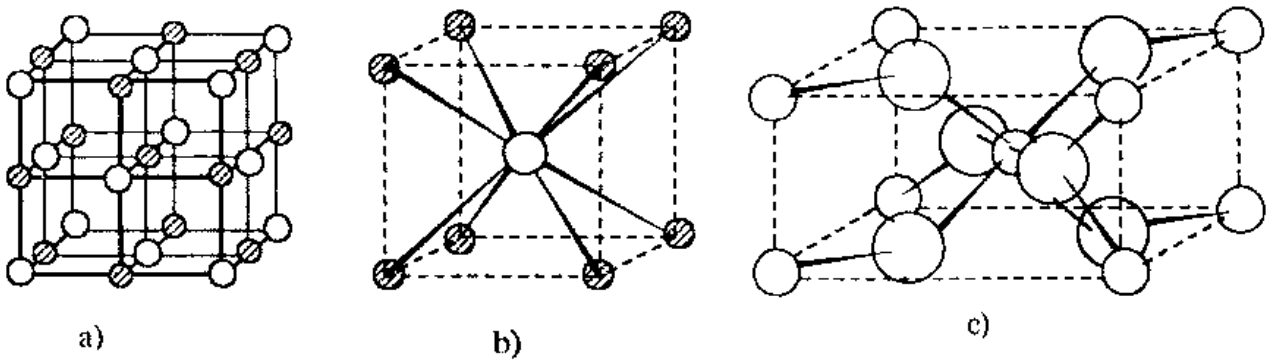

***Hình 6.23** Các hệ tinh thể*

*(a) hệ ba nghiêng; (b-c) hệ một nghiêng; (d-g) hệ trực thoi; (h) hệ sáu phương; (i) hệ ba phương; (j) hệ bốn phương; (l-n) hệ lập phương.*

Việt mới
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.24** Mạng tinh thể của a) NaCl; b) CsCl; c)$TiO_2$.*

Mặt mạng tinh thể được đánh chỉ số *hkl* gọi là chỉ số Miller. Nguyên tắc đánh số dựa vào mặt phẳng cắt ba trục hệ tọa độ x, y, z ở ba điểm có tọa độ a, b, c tương ứng với ba cạnh của tinh thể, như mặt phẳng PQR ở hình 6.25. Bây giờ cho một mặt phẳng khác cắt ba trục x, y, z ở ba điểm có tọa độ lần lượt $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}$ và $\frac{c}{l}$ thì tỉ số tọa độ giữa hai mặt là:

$$\frac{a}{\frac{a}{h}} : \frac{b}{\frac{b}{k}} : \frac{c}{\frac{c}{l}} = h : k : l$$

Người ta qui ước chỉ số Miller của mặt mới đó là *hkl*. Như thế bản thân mặt PQR có chỉ số Miller là 111.

Ví dụ mặt SQR *(hình 6.25)* có tọa độ cắt ba trục ở a/2, b, c nên có tỉ số:

$$\frac{a}{\frac{a}{2}} : \frac{b}{\frac{b}{1}} : \frac{c}{\frac{c}{1}} = 2 : 1 : 1$$

Vậy chỉ số Miller của nó là 211.

Còn mặt TUQR có tọa độ ∞, b, c nên tỉ số đó là:

$$\frac{a}{\frac{a}{\infty}} : \frac{b}{\frac{b}{1}} : \frac{c}{\frac{c}{1}} = 0 : 1 : 1$$

và chỉ số Miller của mặt TUQR là 011.

Như vậy đối với mạng tinh thể, chỉ số Miller của mặt mạng tinh thể càng lớn thì khoảng cách giữa các mặt mạng càng nhỏ. Hình 6.26 cho chỉ số Miller của một số mặt mạng lưới lập phương. Mặt mạng tinh thể ở hình 6.26a có chỉ số Miller như sau:

$$\frac{a}{\frac{a}{\infty}} : \frac{b}{\frac{b}{b}} : \frac{c}{\frac{c}{\infty}} = 0 : 1 : 0$$ do đó *hkl* là 010.

Mặt mạng tinh thể ở hình 6.26b có chỉ số Miller

$$\frac{a}{\frac{a}{a}} : \frac{b}{\frac{b}{b}} : \frac{c}{\frac{c}{\infty}} = 1 : 1 : 0$$ do đó *hkl* là 110.



https://tieulun.hopto.org

Khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể cũng được đánh chỉ số *hkl*. Bảng 6.7 cho khoảng cách mặt $d_{hkl}$ của một vài mạng tinh thể.

***Bảng 6.7** Khoảng cách mặt $d_{hkl}$.*

1- Mạng lập phương:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left(h^2 + k^2 + l^2\right)$$

2- Mạng bốn phương:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

3- Mạng trực thoi:

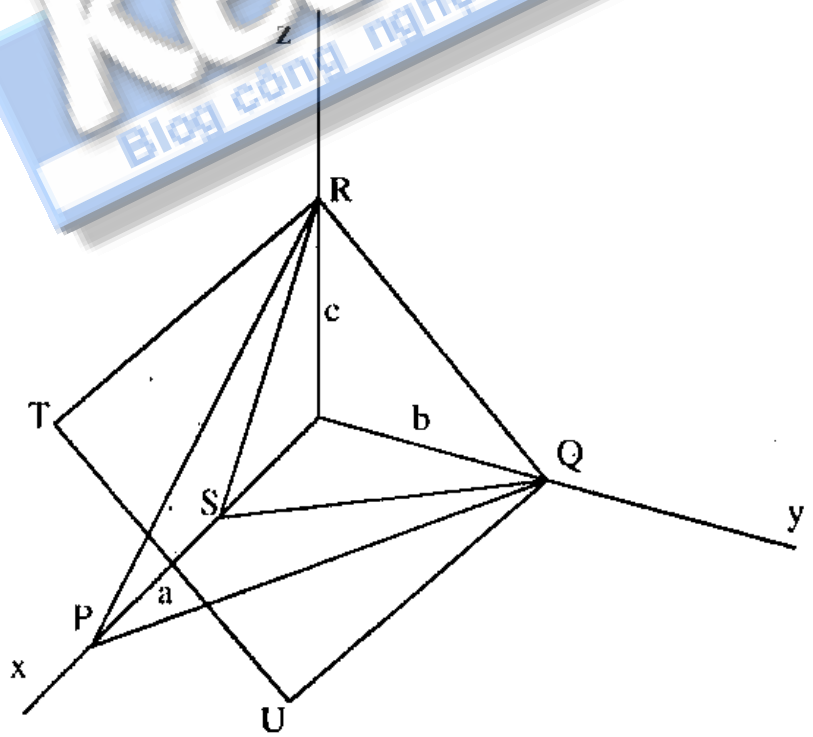
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

4- Mạng sáu phương và mặt thoi trong hệ trục của mạng sáu phương:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left[\frac{4}{3}\left(h^2 + hk + k^2\right) + l^2\frac{a^2}{c^2}\right]$$

5- Mạng một nghiêng:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{h^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$



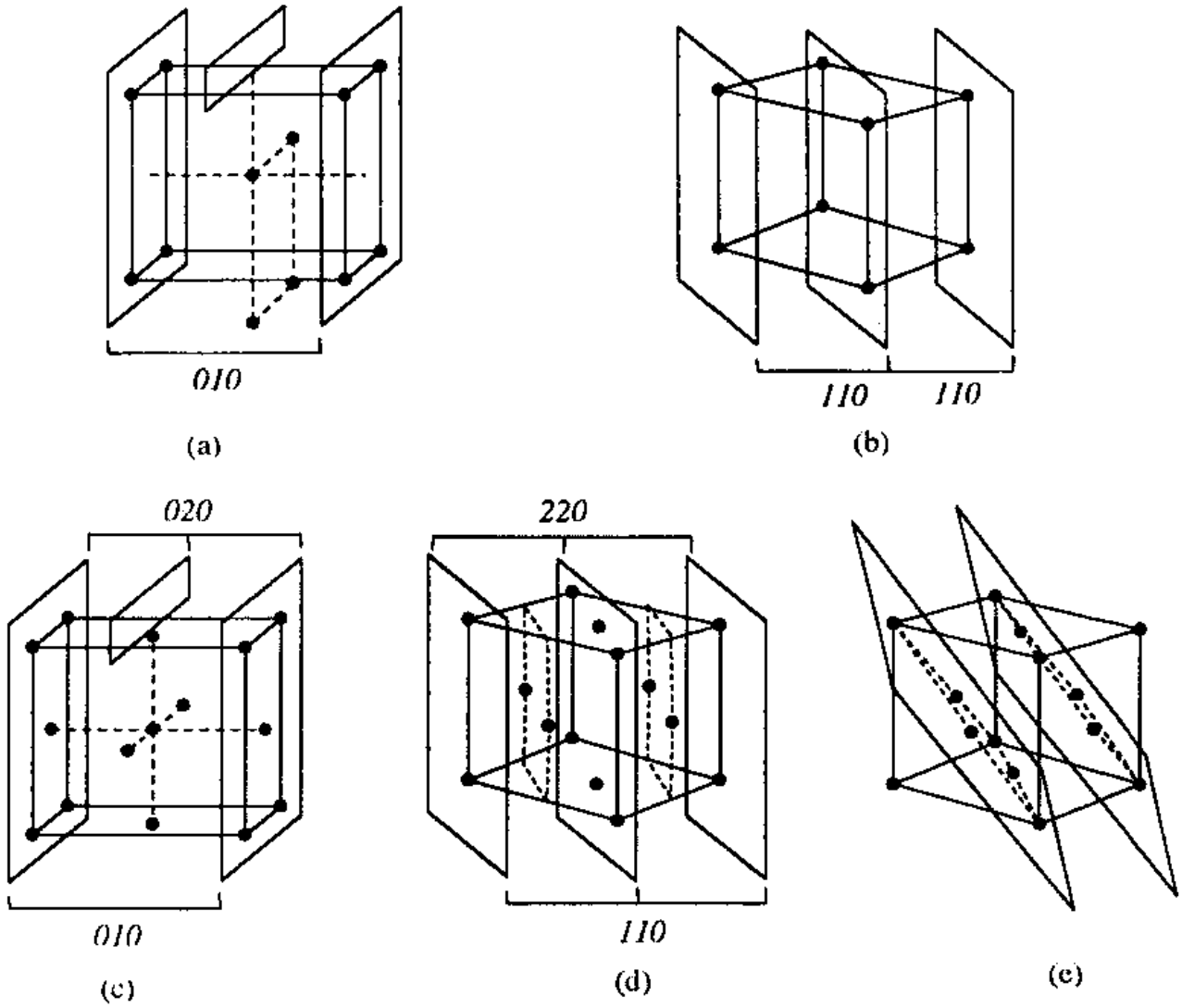

***Hình 6.25** Chỉ số Miller của mặt tinh thể*

*(Mặt PQR có chỉ số hkl=111).*

Kết nối
Blog công nghệ vật liệu khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 6.26** Chỉ số Miller của mặt mạng tinh thể lập phương.*
*(a,b) mạng tâm khối lập phương; (c-e) mạng tâm mặt lập phương*



https://tieulun.hopto.org

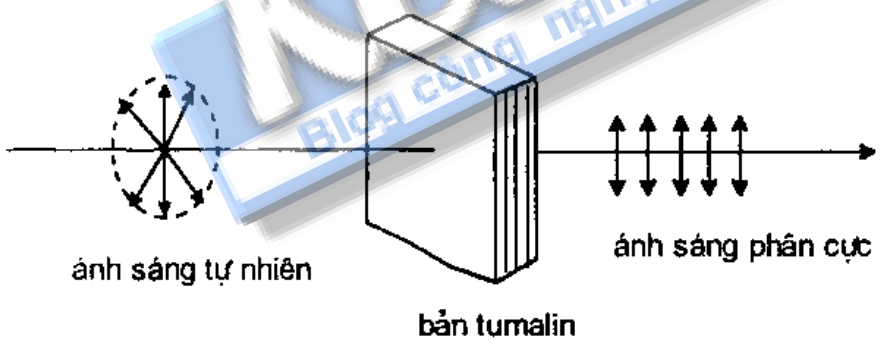
# Chương 7

# CÁC PHƯƠNG PHÁP KHÁC

## 7.1. Phương pháp đo độ quay cực

### *7.1.1. Ánh sáng phân cực thẳng*

Ánh sáng tự nhiên đi qua một môi trường bất đẳng hướng, thí dụ các tinh thể, thì trong những điều kiện nhất định nào đó, do tác dụng của môi trường làm cho cường độ điện trường chỉ còn dao động theo một phương nhất định. Ánh sáng có vectơ cường độ điện trường $\vec{E}$ chỉ dao động theo một phương nhất định được gọi là ánh sáng phân cực thẳng hay ánh sáng phân cực toàn phần. Mặt phẳng chứa tia sáng và phương dao động của vectơ điện trường được gọi là mặt phẳng dao động, còn mặt phẳng chứa tia sáng và vuông góc với mặt phẳng dao động gọi là mặt phẳng phân cực. Ánh sáng phân cực xuất hiện trong các quá trình vật lí như khúc xạ, tán xạ hay phản xạ và có thể tạo ra khi cho ánh sáng tự nhiên đi qua một bản tinh thể như tumalin (hợp chất alumin silicoborat).




*Hình 7.1 Sơ đồ tạo ánh sáng phân cực.*

### *7.1.2. Độ quay cực*

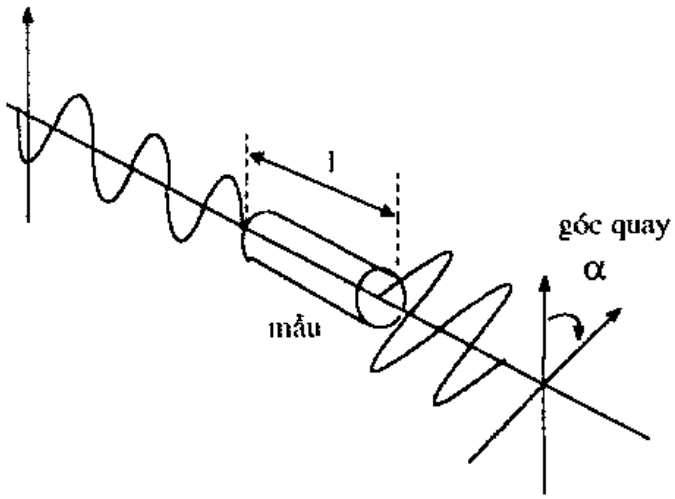
Khi cho ánh sáng phân cực thẳng đi qua dung dịch một chất quang hoạt thì mặt phẳng phân cực sẽ bị quay một góc α. Tuỳ theo chất quang hoạt mà góc quay này có thể sang phải (+) hay sang trái (-). Độ lớn của góc quay α phụ thuộc vào nồng độ C (g/100 ml dung dịch), chiều dày lớp dung dịch l (dung môi), nhiệt độ t và chiều dài sóng λ:

$$\alpha = [\alpha]_t^{\lambda} \frac{C.l}{100} \qquad (7.1)$$

α được gọi là độ quay cực, $[\alpha]_t^{\lambda}$ gọi là độ quay cực riêng.


https://tieulun.hopto.org

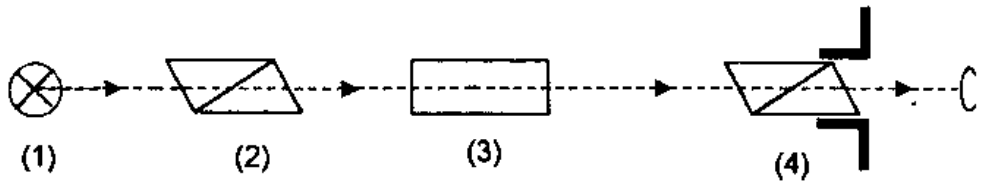
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 7.2** Sơ đồ quay mặt phẳng phân cực khi chiếu ánh sáng phân cực thẳng qua dung dịch chất quang hoạt.*

### *7.1.3. Phương pháp đo góc quay cực*

Để đo độ quay cực ta sử dụng phân cực kế. Hình 7.3 chỉ ra sơ đồ của một phân cực kế, gồm nguồn sáng (1), máy phân cực ánh sáng (lăng kính Nicol) (2), cuvet (3), lăng kính Nicol (4).




***Hình 7.3** Sơ đồ phân cực kế.*

Nguồn sáng dùng đèn natri, vạch D (589,3 nm, ánh sáng của nó được phân cực hoá nhờ lăng kính Nicol, rồi đi qua cuvet (3) đựng mẫu chất., ở đây mặt phẳng ánh sáng phân cực bị quay và được điều chỉnh lại nhờ một lăng kính Nicol thứ hai có gắn với một thang chia độ. Khi xoay lăng kính Nicol này, nhờ một thị kính có thể đọc được độ quay cực α trên thang chia độ. Để kiểm tra điểm 0 của máy thực hiện phép đo không có mẫu chất. Do sự tương tác của dung môi khá mạnh nên kết quả đo cần ghi rõ trong dung môi nào.

Ví dụ: $[\alpha]_t^{\lambda}$ của vitamin D bằng +102,5° (trong etanol), bằng +82° (trong axeton) và bằng +52° (trong clorofom). Bảng 7.1 chỉ ra độ quay cực riêng $[\alpha]_t^{\lambda}$ của một số chất trong các dung môi khác nhau.

Ứng dụng của phương pháp đo độ quay cực để phân tích cấu tạo các hợp chất có tính quang hoạt và phân tích định lượng chúng, ví dụ dụng cụ đường kế dùng để xác định tỉ lệ phần trăm đường nguyên chất.



https://tieulun.hopto.org

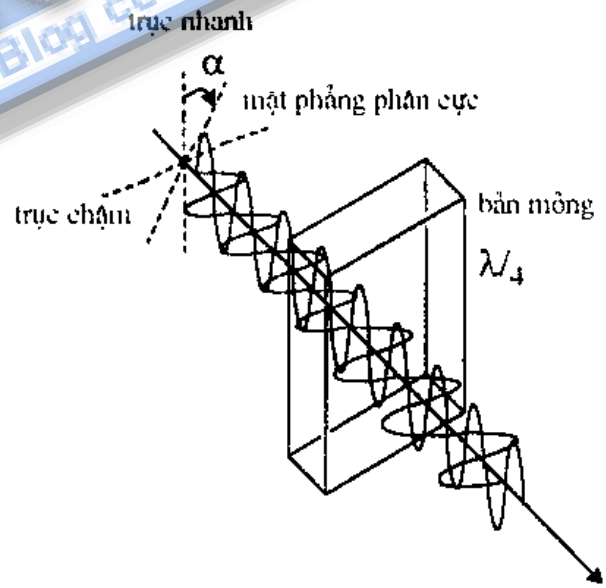
*Bảng 7.1 Độ quay cực riêng của một số hợp chất quang hoạt.*

| Hợp chất | Dung môi | $[\alpha]_t^{\lambda}$ (°) |
|---|---|---|
| Axit β-lactic (axit D-lactic) | nước | -2,3 |
| S-Alanin (L-alanin) | nước | +2,7 |
| S-Loxin (L-loxin) | HCl 6M | +15,1 |
| | nước | -10,8 |
| | NaOH 3M | +7,6 |
| α-D-Glucozơ | nước | +112,2 |
| β-D-Glucozơ | nước | +17,5 |
| D-Glucozơ (hỗn hợp) | nước | +52,7 |
| Đường thô | nước | +66,4 |
| Cholesterin | ete | -31,5 |
| Viatmin $D_2$ | etanol | +102,5 |
| | axeton | +82,6 |
| | clorofom | +52,0 |
| (+)-Hexahelic | | +37,7 |

## 7.2. Phổ tán sắc quay và phổ lưỡng hướng sắc tròn

### *7.2.1. Ánh sáng phân cực tròn*

Khi cho ánh sáng phân cực thẳng đi qua một bản mỏng λ/4 sẽ tạo ra ánh sáng phân cực tròn. Bản mỏng λ/4 được chế tạo từ chất lưỡng chiết, nó gồm các lớp mỏng xếp song song với quang trục. Khi ánh sáng phân cực thẳng đi qua bản mỏng λ/4 thì mặt phẳng phân cực của nó sẽ tạo ra một góc 45° hay 315° đối với quang trục của bản mỏng λ/4.

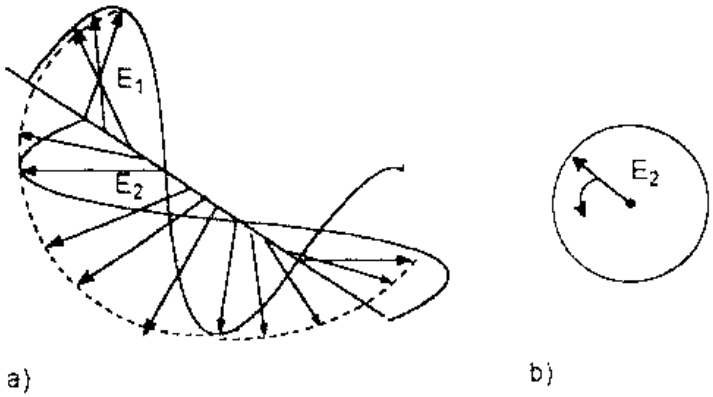



*Hình 7.4 Sơ đồ biến ánh sáng phân cực thẳng thành ánh sáng phân cực tròn nhờ bản mỏng λ/4.*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

Tại đây ánh sáng phân cực thẳng bị phân tách thành hai hợp phần: tia thường và tia bất thường. Hai sóng này lệch pha nhau một góc 90° hay $\lambda/4$ khi đi ra khỏi tấm mỏng và nếu chúng chồng chất nhau sẽ tạo ra ánh sáng phân cực tròn *(hình 7.4 và 7.5)*.




***Hình 7.5*** *Sự chồng chất của hai sóng phân cực thẳng cho ánh sáng phân cực tròn.*

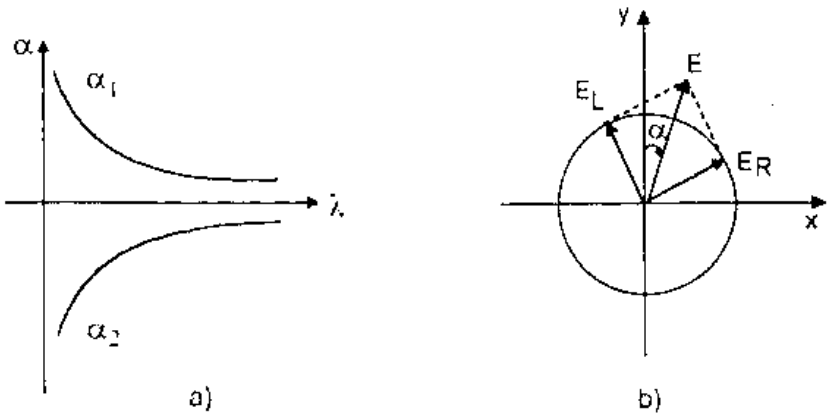
Chùm ánh sáng xuất hiện từ bức xạ có mặt phẳng phân cực quay 45° bị phân cực tròn bên phải, còn chùm ánh sáng tương ứng với bức xạ phân cực quay 315° bị phân cực tròn bên trái. Khi hai sóng phân cực tròn bên phải và bên trái chồng chất nhau sẽ xuất hiện trở lại ánh sáng phân cực thẳng. Hai sóng phân cực tròn có biên độ khác nhau, nếu chồng chất nhau sẽ tạo ra ánh sáng phân cực elip.

### *7.2.2. Phổ tán sắc quay và phổ lưỡng hướng sắc tròn*

Phổ tán sắc quay quang học, kí hiệu là ORD (viết tắt của từ Optical Rotary Dispersion) và phổ lưỡng hướng sắc tròn, viết tắt là CD (Circular Dichroism) được ứng dụng để nghiên cứu cấu tạo của các đồng phân quang học rất có hiệu quả.

#### 7.2.2.1. Phổ tán sắc quay (ORD)

Cơ sở lí thuyết của phương pháp ORD dựa trên nguyên tắc là trong môi trường chất quang hoạt, tốc độ truyền sóng c và hệ số hấp thụ $\varepsilon$ của hai sóng phân cực tròn quay phải và quay trái khác nhau.




***Hình 7.6*** *a) Đường cong phổ ORD chuẩn ($\alpha_1$ dương của hợp chất quay phải, $\alpha_2$ âm của hợp chất quay trái).*

*b) Trong môi trường chất quang hoạt vectơ điện trường E của ánh sáng phân cực thẳng được tạo ra từ hai sóng quay phải và quay trái có điện trường $E_R$ và $E_L$ đã quay một góc α so với trục ánh sáng phân cực thẳng ban đầu.*

Trường hợp tốc độ truyền sóng của sóng phân cực tròn quay phải ($c_r$) và quay trái ($c_l$)



https://tieulun.hopto.org

khác nhau ($c_r \neq c_l$) sẽ dẫn đến sự lệch pha của cả hai bức xạ ánh sáng, do đó làm quay vectơ điện trường $\vec{E}$ của ánh sáng phân cực thẳng, mà nó xuất hiện trở lại do sự chồng chất của hai sóng phân cực tròn *(xem hình 7.6a)*. Độ lớn của góc quay $\alpha$ này giảm khi chiều dài bước sóng tăng:

$$\alpha = \frac{180(n_l - n_r).l}{l_0} \qquad (7.2)$$

ở đây góc quay $\alpha$ tính bằng độ, chiều dày l và chiều dài sóng tính bằng đơn vị chiều dài, $n_l$ và $n_r$ là chỉ số khúc xạ đối với tia sáng quay trái và quay phải. Phổ tán sắc quay quang học chuẩn $\alpha(\lambda)$ được chỉ ra ở hình 7.6.

**7.2.2.2. Phổ lưỡng hướng sắc tròn**

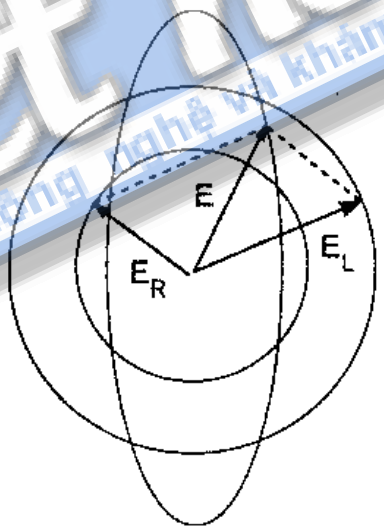
Phổ lưỡng hướng sắc tròn là một dạng của phổ hấp thụ trong vùng UV/VIS. Đó là sự hấp thụ khác nhau của ánh sáng phân cực tròn bên phải và bên trái khi đi qua mẫu. Phổ lưỡng hướng sắc tròn được mô tả qua sự phụ thuộc của hiệu số độ hấp thụ mol giữa ánh sáng phân cực tròn quay phải và quay trái vào chiều dài sóng:

$$\Delta A = A_r - A_l$$

ở đây $\Delta A$ là hiệu số độ hấp thụ, $A_r$ và $A_l$ là độ hấp thụ mol của ánh sáng phân cực tròn quay phải và quay trái tương ứng.

Trong môi trường chất quang hoạt, vectơ điện trường của ánh sáng phân cực tròn quay phải ($E_r$)và quay trái ($E_l$) có độ lớn khác nhau, do đó sự chồng chất hai sóng này cho ánh sáng phân cực elip. Hình chiếu của sự chuyển động của vectơ trường dọc theo hướng mở rộng cho một hình elip. (*hình 7.7*)

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá




***Hình 7.7** Hướng chuyển động hình elip của vectơ điện trường của ánh sáng phân cực tròn.*

Vì vậy để mô tả độ hấp thụ trong trường hợp này, người ta hay dùng một đại lượng khác gọi là độ elip $\Phi$:

$\Phi = k.1000.\Delta A$ k là một hằng số bằng 32,980.

Vì độ elip phụ thuộc vào nồng độ dung dịch và chiều dày lớp dung dịch, nên còn có đại lượng đặc trưng là độ elip mol $[\Phi]$:

$$[\Phi] = \frac{\Phi}{10.c.l} \qquad (7.3)$$


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

trong đó c là nồng độ dung dịch, l là chiều dày lớp dung dịch, thứ nguyên của [Φ] là (độ.cm$^2$.dmol$^{-1}$)$^x$.

Độ elip mol cũng liên hệ với hệ số hấp thụ mol Δε qua biểu thức:

$$[\Phi]=3298.\Delta\varepsilon \qquad (7.4)$$

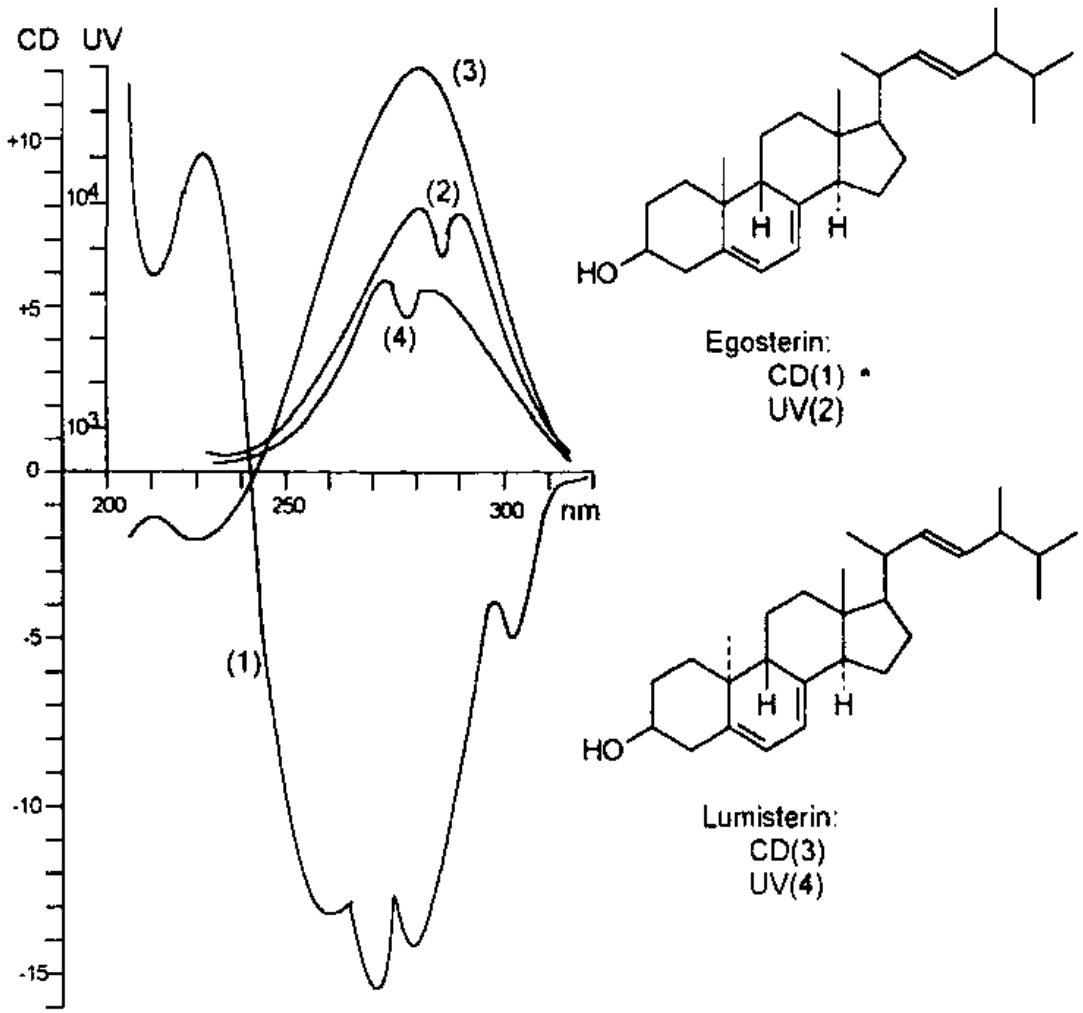
ở đây Δε là hiệu số hệ số hấp thụ mol của chất nghiên cứu đối với ánh sáng phân cực tròn quay phải và quay trái:

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_r-\varepsilon_l \qquad [l.mol^{-1}.cm^{-1}] \qquad (7.5)$$

$\varepsilon_r$ là hệ số hấp thụ mol đối với ánh sáng phân cực tròn quay phải và $\varepsilon_l$ là hệ số hấp thụ mol đối với ánh sáng phân cực tròn quay trái.

Trên phổ lưỡng hướng sắc tròn, giá trị Δε (l.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) có cả giá trị âm và dương ứng với cực đại và cực tiểu của đường cong phổ.

Hình 7.8 chỉ ra phổ lưỡng hướng sắc tròn và phổ tử ngoại của egosterin và lumisterin. Trên phổ lưỡng hướng sắc tròn của egosterin có một cực đại ở 220 nm và bốn cực tiểu ở 260, 270, 280 và 300 nm, còn trên phổ tử ngoại của nó chỉ có hai đỉnh cực đại ở 280 và 290 nm. Trên phổ lưỡng hướng sắc tròn của lumisterin có một cực đại ở 280 nm và một cực tiểu ở 220 nm, còn trên phổ tử ngoại của nó cũng có hai cực đại ở 270 và 280 nm.



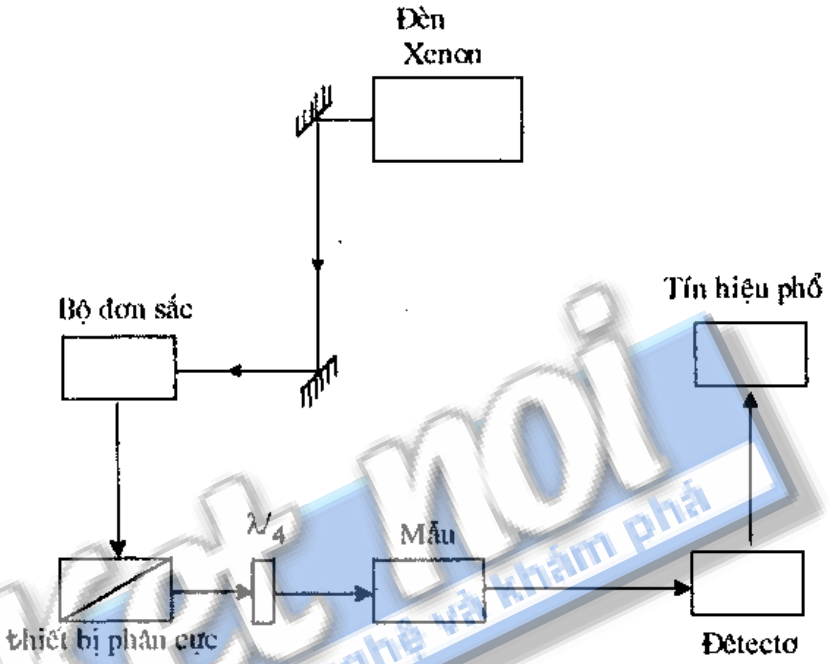

***Hình 7.8*** *Phổ lưỡng hướng sắc tròn và tử ngoại của egosterin và lumisterin.*



https://tieulun.hopto.org

**Nguyên lí cấu tạo của phổ kế lưỡng hướng sắc tròn**

Phổ kế lưỡng hướng sắc tròn có cấu tạo như một phổ kế quang học thông thường, gồm có các bộ phận chính sau: nguồn sáng, bộ đơn sắc và đêtectơ, ngoài ra có thêm bộ phận thiết bị phân cực để tạo ra ánh sáng phân cực thẳng làm nguồn sinh ra ánh sáng phân cực tròn. Hình 7.9 chỉ ra sơ đồ phổ kế lưỡng hướng sắc tròn. Đo phổ kế lưỡng hướng sắc vòng đòi hỏi kĩ thuật cao hơn phổ kế tử ngoại thông thường vì độ hấp thụ ở phổ lưỡng hướng sắc tròn rất nhỏ, nếu một mẫu có độ hấp thụ ở phổ tử ngoại là 1,0 đơn vị thì độ hấp thụ ΔA ở phổ lưỡng hướng sắc tròn chỉ là $10^{-4}$ đến $10^{-6}$ đơn vị.




*Hình 7.9 Sơ đồ phổ kế lưỡng hướng sắc tròn.*

## 7.3. Momen lưỡng cực

### *7.3.1. Khái niệm cơ bản*

Trong một phân tử nếu trọng tâm điện tích âm và dương không trùng nhau sẽ dẫn đến sự xuất hiện momen lưỡng cực μ, độ lớn của nó bằng tích của điện tích q và độ dài lưỡng cực l:

$$\mu = q.l \qquad (7.6)$$

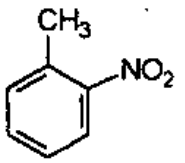
Đơn vị đo của momen lưỡng cực là debai (D).

$$1\ D = 10^{-18}\ cm^{3/2}.g^{1/2}.sec^{-1}$$

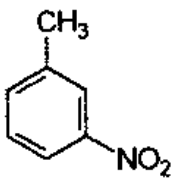
Momen lưỡng cực là một đại lượng vectơ có hướng từ cực dương sang cực âm. Momen lưỡng cực liên quan chặt chẽ với cấu trúc phân tử, độ lớn của nó phụ thuộc vào bản chất của các nhóm thế và vào cả vị trí tương hỗ của chúng trong phân tử, do đó nó được sử dụng để xác định cấu trúc phân tử. Ví dụ, momen lưỡng cực của các đồng phân *ortho-*, *meta-* và *para-* nitrotoluen có giá trị khác nhau:


https://tieulun.hopto.org

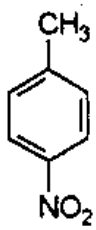
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




μ=3,79 D




μ=4,29 D




μ=4,52 D

Phương pháp momen lưỡng cực có thể sử dụng để:

- Xác định vị trí không gian của các nhóm thế phân cực.
- Nghiên cứu sự phân bố mật độ electron trong phân tử.
- Xác định nhóm chức phân cực trong phân tử.

### *7.3.2. Phương pháp xác định momen lưỡng cực*

Để xác định momen lưỡng cực có thể tiến hành bằng nhiều phương pháp, trong đó thường dùng hai phương pháp sau:

**1- Phương pháp đo thẩm thấu tĩnh điện, chỉ số khúc xạ và mật độ dung dịch loãng trong dung môi phân cực (phương pháp Debye thứ hai)**

Phương pháp này thường áp dụng để đo momen lưỡng cực của các chất lỏng và rắn không liên kết trong dung dịch, có μ>0,4 D.

Momen lưỡng cực của chất hoà tan được tính theo công thức:

$$\mu = \frac{3}{2}.10^{18}.\sqrt{\frac{k}{\pi.N_A}}.\sqrt{P_{2\infty} - R_{D^2}}.T \qquad (7.7)$$

ở đây k là hằng số Boltzmann, $N_A$ là số Avogadro, $P_{2\infty}$ là độ phân cực của chất hoà tan trong dung dịch loãng vô cùng, $R_D$ là độ khúc xạ ánh sáng natri vàng, còn T là nhiệt độ tuyệt đối. Việc xác định các thông số $P_{2\infty}$ và $R_D$ về mặt thực nghiệm khá phức tạp, tiến hành mất nhiều thời gian.

**2- Xác định momen lưỡng cực theo phương pháp vectơ**

Phương pháp này dựa trên cơ sở là vectơ momen lưỡng cực phân tử bằng tổng vectơ momen lưỡng cực của các liên kết trong phân tử:

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^{n} \bar{\mu}_i \qquad (7.8)$$

Thông qua hình chiếu của vectơ momen lưỡng cực $m_x$, $m_y$ và $m_z$ trên 3 trục toạ độ x, y và z ta có:

$$\mu = \left[ (\sum_{i=1}^{n} m_x)^2 + (\sum_{i=1}^{n} m_y)^2 + (\sum_{i=1}^{n} m_z)^2 \right]^{1/2} \qquad (7.9)$$

hoặc tính μ theo cặp liên kết các cực:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta_{12})^{1/2} \qquad (7.10)$$



https://tieulun.hopto.org

ở đây $\mu_1$, $\mu_2$ là momen liên kết cực, $\theta_{12}$ là góc giữa các vectơ momen này.

Trong bảng 7.2 chỉ ra momen lưỡng cực của các liên kết C-X và H-X. Ở các hợp chất no và thơm, do sự lai hoá các liên kết mà momen lưỡng cực của các liên kết C-X không trùng với các giá trị trong bảng. Vì thế để tính momen lưỡng cực của các hợp chất nói trên cần phải tính tổ hợp các momen lưỡng cực có tính đến góc nghiêng vectơ (φ).

***Bảng 7.2** Momen lưỡng cực của liên kết **

| Liên kết | $\mu_{C-X}$ | Liên kết | $\mu_{C-X}$ |
|---|---|---|---|
| C-F | 1,39 | C=N | 1,4 |
| C-Cl | 1,47 | C=O | 2,4 |
| C-Br | 1,42 | C ≡N | 3,1 |
| C-I | 1,25 | H-C | 0,4 |
| C-N | 0,45 | N-H | 1,31 |
| C-O | 0,7 | H-O | 1,51 |

** Bảng này thuận tiện chỉ đối với việc tính momen lưỡng cực của các dẫn xuất dãy no.*

** Nguyên tử ở phía bên trái liên kết là đầu dương của lưỡng cực.*

**Ví dụ:**

Tính momen lưỡng cực của phân tử 5-clo-2-brom-1-triflometylbenzen. Biết giá trị momen của các nhóm C-Cl(1,59 D), C-Br (1,57 D) và C-F(2,54 D).

***Cách tính:***

(1) Tính theo phương pháp hình chiếu vectơ momen của nhóm phân cực. Trên hình 7.10 đã chỉ ra sơ đồ cấu tạo của hợp chất và hệ toạ độ, chọn liên kết C-$CF_3$ hướng song song với trục x có thể áp dụng công thức tính:

$$\mu = \left[(\mu_1 + \mu_2 \cos\theta_{2x} + \mu_3 \cos\theta_{3x})^2 + (\mu_2 \sin\theta_{2x} + \mu_3 \sin\theta_{3x})^2\right]^{1/2} \qquad (7.11)$$

ở đây $\theta_{2x}$ và $\theta_{3x}$ là góc giữa các vectơ liên kết C-Br và C-Cl theo trục x tương ứng bằng 60° và 120°. Thay các giá trị momen của các liên kết vào công thức này ta có:

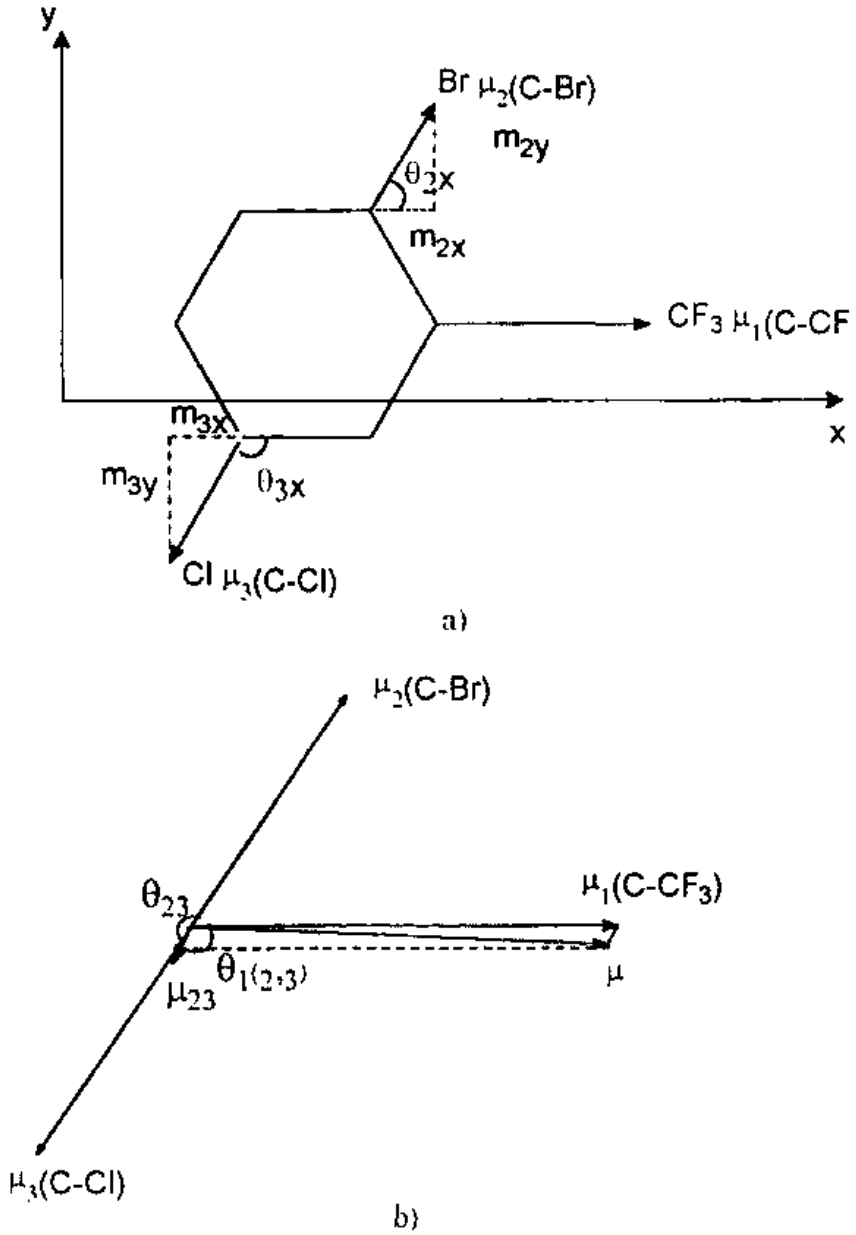
$\mu=[(2,54+1,57.0,5+1,59.0,5)^2+(1,57.0,866-1,59.0,866)^2]^{1/2}$=***2,53 D***

Thực nghiệm đo được $\mu$=***2,52 D***.



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 7.10*** *Tính momen lưỡng cực của phân tử 5-clo-2-brom-1-triflometyl-benzen theo các vectơ: a) Tổng hình chiếu; b) Cộng cặp momen.*

**(2)** Tính theo phương pháp cộng cặp vectơ momen:

$$\mu = \left(\mu_1^2 + \mu_{2,3}^2 + 2\mu_1\mu_{2,3}\cos\theta_{1\ (2,3)}\right)^{1/2} \qquad (7.12)$$

trong đó

$$\mu_{2,3} = \left(\mu_2^2 + \mu_3^2 + 2\mu_2\mu_3\cos\theta_{2,3}\right)^{1/2} \qquad (7.13)$$

ở đây $\theta_{1(2,3)}$ và $\theta_{2,3}$ là góc giữa các vectơ tương ứng và bằng 120° và 180°. Thay giá trị vào ta có:

$$\mu=[2,54^2+1,57^2+1,59^2+2.1,57.1,59.\cos(180^o)+2.2,54.(1,57^2+1,59^2+$$
$$2.1,57.1,59\cos(180^o).\cos(120^o)]^{1/2}=\mathbf{2,53\ D}$$



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 7.3 Momen lưỡng cực nhóm C-X (Debai) *.*

| X | $\mu(C_6H_5\text{-}X)$ | $\varphi^o$ | $\mu(CH_3\text{-}X)$ | $\varphi^o$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | -0,37 | 0 | 0 | 0 |
| $CF_3$ | 2,54 | 180 | 2,32 | 180 |
| $CCl_3$ | 2,04 | 180 | 1,57 | 180 |
| CN | 4,05 | 180 | 3,57 | 180 |
| CHO | 2,96 | 146 | 2,49 | 125 |
| $COCH_3$ | 2,96 | 132 | 2,75 | 120 |
| $COOCH_3$ | 1,83 | 110 | 1,75 | 130 |
| F | 1,47 | 180 | 1,79 | 180 |
| Cl | 1,59 | 180 | 1,87 | 180 |
| Br | 1,57 | 180 | 1,82 | 180 |
| I | 1,40 | 180 | 1,65 | 180 |
| OH | -1,55 | 90 | -1,70 | 118 |
| $OCH_3$ | -1,28 | 72 | -1,28 | 124 |
| $OCOCH_3$ | -1,69 | 66 | | |
| $NH_2$ | -1,53 | 49 | -1,46 | 91 |
| $N(CH_3)_2$ | -1,58 | 30 | -0,86 | 109 |
| NO | 3,09 | 149 | | |
| $NO_2$ | 4,01 | 180 | 3,10 | 180 |

**Dấu dương được viết cho nhóm X là đầu âm của lưỡng cực R-X, góc φ ứng với góc giữa liên kết C-X và hướng vectơ momen của nhóm X. Khi tính momen lưỡng cực phân tử theo sơ đồ cộng không đồng thời sử dụng giá trị của momen nhóm và liên kết, bởi vì đại lượng momen nhóm trong phân tử $CH_3X$ khác biệt với momen liên kết C-X. Khi φ=0°, hiệu số này bằng momen liên kết $C_{sp^3}H$ (0,4 D). Momen nhóm $\mu(C_6H_5X)$ thuận lợi để tính momen lưỡng cực của dẫn xuất etilen.*

Cần chú ý các trường hợp sau:

a) Nếu trong phân tử có hai nhóm tự do nằm trên cùng một trục có momen ngược chiều nhau (ví dụ hai nhóm thế giống nhau ở vị trí *para* của vòng benzen) thì momen lưỡng cực μ được tính theo công thức:

$$\mu = \left[\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2(-1)\cos^2\varphi\right]^{1/2} = \sqrt{2.\mu^2\sin^2\varphi} \qquad (7.14)$$

vì ở đây $\mu_1=\mu_2=\mu$, $\varphi_1=\varphi_2$, $0_{12}=180^o$ và $\cos 0_{12}=-1$.

**Ví dụ:**

Tính momen lưỡng cực của *p*-diaminobenzen có $\mu_{NH2}$=-1,58 D và φ=49°.

Áp dụng công thức trên ta có:

$$\mu = \sqrt{2.\mu^2\sin^2\varphi} = \sqrt{2.(-1{,}58)^2\sin^2 49^o} = \sqrt{2.(-1{,}58)^2.(0{,}7547)^2} = 1{,}68D$$

Thực nghiệm đo được μ=***1,50 D*** (ở 40°C).

b) Nếu trong phân tử có chứa hai nhóm quay tự do thì


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$$\mu = \left[\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\theta_{12}\right]^{1/2} \qquad (7.15)$$

ở đây $\mu_i$ là momen nhóm, $\varphi_i$ là góc nghiêng momen đối với trục quay, $\theta_{12}$ là góc giữa các trục quay.

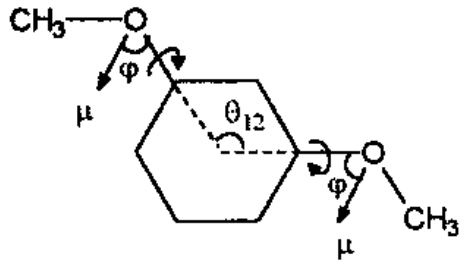
**Ví dụ:**

Tính momen lưỡng cực của *m*-dimetoxibenzen có nhóm metoxi quay tự do, $\theta_{12}$=120° *(xem hình 7.11)*.

Theo bảng 7.3 thì $\mu$=-1,28 D, $\varphi$=72°, cos72°=0,309 và cos120°=-0,5; do đó:

$\mu=[(-1,28)^2+(-1,28)^2+2.(-1,28).0,309.0,309.(-0,5)]^{1/2}$=***1,77 D***

Thực nghiệm đo được $\mu$=***1,58 D.***




***Hình 7.11** Sơ đồ tính momen lưỡng cực của m-dimetoxibenzen.*

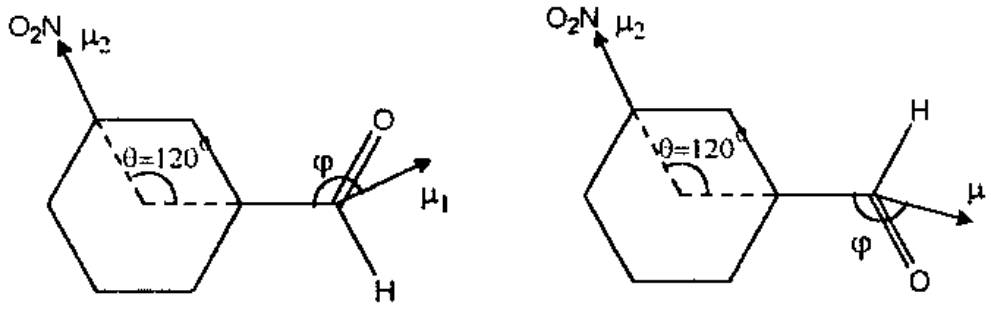
c) Nếu chất cần tính tồn tại dưới dạng hỗn hợp các dạng hợp chất khác nhau (monome, dime, tautome, đồng đẳng,...) thì momen lưỡng cực của chúng được tính theo công thức:

$$\mu_{hỗnhợp} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \chi_i \mu_i^2} \qquad (7.16)$$

ở đây $\chi_i$ là nồng độ mỗi hợp phần, $\mu_i$ là momen lưỡng cực của mỗi công thức.

**Ví dụ:**

Hãy xác định tỉ lệ giữa các cấu hình s-*cis* và s-*trans* của *p*-nitrobenzandehit từ các giá trị momen lưỡng cực ($\mu$=3,28 D) và momen nhóm CHO và $NO_2$ trong bảng 7.3.




a) b)

***Hình 7.12** p-Nitrobenzandehit (a) s-cis và (b)s-trans.*

Ta có thể tính momen lưỡng cực của các dạng đồng phân lập thể của *m*-nitrobenzandehit theo công thức trên. Góc giữa các vectơ $\mu_1$ và $\mu_2$ trong dạng s-*cis* bằng:



https://tieulun.hopto.org

$$0_{12}=120°-(180°-146°)=86°$$

trong dạng s-*trans* bằng:

$$0_{12}=120°+(180°-146°)=154°$$

Giả thiết $\mu_1$=2,96 D và $\mu_2$=4,01 D, ta có:

$$\mu_{s-cis} = \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2x2,96x4,01x0,698} = 5.15D$$

$$\mu_{s-trans} = \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2x2,96x4,01x0,8988} = 1,87D$$

Theo công thức:

$$\mu_{hh} = \sqrt{\frac{\chi_{s-cis} \cdot \chi^2_{s-cis}}{100} + \frac{\chi_{s-trans} \cdot \chi^2_{s-trans}}{100}} \qquad (7.17)$$

Từ công thức trên ta rút ra:

$$\chi_{s-trans} = 100.\frac{\mu^2_{s-cis} - \mu^2_{hh}}{\mu^2_{s-cis} - \mu^2_{s-trans}} = 100.\frac{5,15^2 - 3,28^2}{5,15^2 - 1,87^2} = 68\%$$

$\chi_{s\ trans}$=**68%.**

$\chi_{s\ cis}$=(100-68)%=**32%.**

***Bảng 7.4** Momen lưỡng cực của một số hợp chất hữu cơ.*

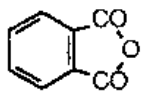
| số T.T. | Công thức | Hợp chất | Phương pháp đo | Nhiệt độ (°K) | Momen lưỡng cực, μ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CH_2$=CH=$CH_2$ | alen | khí | 298-368 | 0,20 |
| 2 | $CH_3$-C≡CH | alilen | khí | 298-348 | 0.77 |
| 3 | $CH_3$-CH=$CH_2$ | propen | khí | 246-476 | 0.35 |
| 4 | $CH_3OH$ | metanol | khí | 308-482 | 1.69 |
| 5 | $C_2H_5OH$ | etanol | khí | 308-483 | 1.67 |
| 6 | *n*-$C_3H_7OH$ | *n*-propanol | khí | 376-205 | 1.657 |
| 7 | *iso*-$C_3H_7OH$ | *iso*-propanol | khí | 300-463 | 1.682 |
| 8 | $C_6H_{11}OH$ | xiclohexanol | B | 18°C | 1.69 |
| 9 | $C_2H_5OC_2H_5$ | dietylete | khí | 288-476 | 1.17 |
| 10 | $C_6H_5OC_6H_5$ | diphenylete | khí | 445-483 | 1.14 |
| 11 | $C_6H_5OCH_3$ | anisol | khí | 403 | 1.35 |
| 12 | $CH_3F$ | metyl florua | khí | 224-498 | 1.808 |
| 13 | $CH_3Cl$ | metyl clorua | khí | 298-418 | 1.86 |
| 14 | $CH_3Br$ | metyl bromua | khí | 306-406 | 1.78 |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*(Bảng 7.4 - tiếp theo)*

| số T.T. | Công thức | Hợp chất | Phương pháp đo | Nhiệt độ (°K) | Momen lưỡng cực, μ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | $CH_3I$ | metyl iodua | khí | 295-337 | 1.64 |
| 16 | $CHCl_3$ | clorofom | khí | 298 | 1.06 |
| 17 | $CCl_4$ | cacbon tetraclorua | khí | | 0 |
| 18 | HCOOH | axit focmic | khí | 345-423 | 1.51 |
| 19 | $CH_3COOH$ | axit axetic | khí | 298-494 | 1.73 |
| 20 | $ClCH_2COOH$ | axit monocloaxetic | B | 30°C | 2.29 |
| 21 | $C_6H_5COOH$ | axit benzoic | B | 30°C | 1.64 |
| 22 | $HCOOC_2H_5$ | etyl focmiat | khí | 292-435 | 1.92 |
| 23 | $CH_3COOC_2H_5$ | etyl axetat | khí | 302-467 | 1.76 |
| 24 | $HONH_2$ | focmamit | khí | 425-449 | 3.20 |
| 25 | $CH_3CONH_2$ | axetamit | D | 30°C | 3.72 |
| 26 | $CH_3CON(CH_3)_2$ | dimetylaxetamit | D | 30°C | 3.79 |
| 27 | $CH_3COCl$ | axetyl clorua | khí | 320-483 | 2.67 |
| 28 | $CH_3COBr$ | axetyl bromua | B | 20°C | 2.43 |
| 29 | $ClCH_2COCl$ | cloaxetyl clorua | khí | 358-529 | 2.20 |
| 30 | $(CH_3CO)_2O$ | anhidrit axetic | khí | 320-540 | 2.7-2.9 |
| 31 | $(C_6H_5CO)_2O$ | anhidrit benzoic | B | 25°C | 4.15 |
| 32 |  | anhidrit phtalic | B | 20°C | 5.25 |
| 33 | HCH=O | focmandehit | khí | 420-520 | 2.27 |
| 34 | $CH_3CHO$ | axetandehit | khí | 420-469 | 2.72 |
| 35 | $CH_2$=CH-CHO | acrolein | khí | 377-478 | 3.0- |
| 36 | $CH_3COCH_3$ | axeton | khí | 301-455 | 2.8 |
| 37 | $CH_3COC_2H_5$ | metyletylxeton | B | 22°C | 1.82 |
| 38 | $CH_3COCH_2Cl$ | cloaxeton | khí | 336-454 | 2.20 |
| 39 | $CH_3NH_2$ | metylamin | khí | 298 | 1.28 |
| 40 | $(CH_3)_2NH$ | dimetylamin | khí | 298 | 1.02 |
| 41 | $(CH_3)_3N$ | trimetylamin | khí | 289-418 | 0.63 |
| 42 | $H_2NCH_2CH_2NH_2$ | etilendiamin | khí | 355-429 | 1.9- |
| 43 | $HOCH_2CH_2NH_2$ | etanolamin | D | 25°C | 2.2 |
| 44 | HCN | hidroxinua | khí | 301-470 | 2.93 |
| 45 | ClCN | xianoclorua | MW | | 2.80 |
| 46 | $CH_3CN$ | axetonitrin | khí | 354-463 | 3.9- |
| 47 | $CH_2(CN)_2$ | malodinitrin | B | 25°C | 3.56 |
| 48 | $CH_3NO_2$ | nitrometan | khí | 337-454 | 3.5- |
| 49 | $CCl_3NO_2$ | clopicrin | khí | 303-425 | 1.1 |



https://tieulun.hopto.org

*(Bảng 7.4 - tiếp theo)*

| số T.T. | Công thức | Hợp chất | Phương pháp đo | Nhiệt độ (°K) | Momen lưỡng cực, μ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | $CS_2$ | cacbon disunfua | khí | 322-414 | 0 |
| 51 | $(NH_2)_2CS$ | thioure | D | 298 | 4.89 |
| 52 | $C_2H_5SH$ | etylmecaptan | khí | 308-478 | 1.56 |
| 53 | $CH_3SCH_3$ | metylsunfua | B | 293 | 1.40 |
| 54 | $(CH_3)_2SO$ | metylsunfon | khí | 424-526 | 4.41 |
| 55 | $C_6H_6$ | benzen | khí | 326-480 | 0 |
| 56 | $C_6H_5CH_3$ | toluen | khí | 357-482 | 0.37 |
| 57 | $1,2\text{-}(CH_3)_2C_6H_4$ | *o*-xilen | hơi | | 0.62 |
| 58 | $1,3\text{-}(CH_3)_2C_6H_4$ | *m*-xilen | B | 293 | 0.37 |
| 59 | $1,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_4$ | *p*-xilen | B | 293 | 0.10 |
| 60 | $C_6H_5CH{=}CH_2$ | stiren | khí | 442-462 | <0.20 |
| 61 | $C_6H_5NO_2$ | nitrobenzen | khí | 442-549 | 4.19 |
| 62 | $1,2\text{-}(NO_2)_2C_6H_4$ | *o*-dinitrobenzen | B | 293 | 5.98 |
| 63 | $1,3\text{-}(NO_2)_2C_6H_4$ | *m*-dinitrobenzen | B | 298 | 3.96 |
| 64 | $1,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_4$ | *p*-dinitrobenzen | B | 293 | 0.58 |
| 65 | $1,2\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$ | *o*-nitrotoluen | B | 303 | 3.79 |
| 66 | $1,3\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$ | *m*-nitrotoluen | B | 303 | 4.29 |
| 67 | $1,4\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$ | *p*-nitrotoluen | B | 303 | 4.53 |
| 68 | $C_6H_5NO$ | nitrozobenzen | B | 298 | 3.14 |
| 69 | $C_6H_5SO_3H$ | axit benzensunfonic | B | | 3.77 |
| 70 | $C_6H_5SO_2Cl$ | benzensunfonyl clorua | B | 298 | 4.53 |
| 71 | $C_6H_5SO_2NH_2$ | benzensunfonamit | B | 298 | 4.73 |
| 72 | $C_6H_5NH_2$ | anilin | khí | 459 | 1.48 |
| 73 | $C_6H_5NHCH_3$ | metylanilin | B | 298 | 1.64 |
| 74 | $1,2\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ | *o*-toluidin | B | 293 | 1.58 |
| 75 | $1,3\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ | *m*-toluidin | B | 293 | 1.44 |
| 76 | $1,4\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ | *p*-toluidin | B | 293 | 1.31 |
| 77 | $C_6H_5NHNH_2$ | phenylhidrazin | B | 291-292 | 1.65-1.79 |
| 78 | $C_6H_5OH$ | phenol | khí | 450 | 1.40 |
| 79 | $1,2\text{-}CH_3C_6H_4OH$ | *o*-crezol | B | | 1.41 |
| 80 | $1,3\text{-}CH_3C_6H_4OH$ | *m*-crezol | B | | 1.54 |
| 81 | $1,4\text{-}CH_3C_6H_4OH$ | *p*-crezol | B | | 1.57 |
| 82 | $C_6H_5F$ | flobenzen | khí | 344-507 | 1.57 |
| 83 | $C_6H_5Cl$ | clobenzen | khí | 374-518 | 1.70 |
| 84 | $C_6H_5Br$ | brombenzen | khí | 374-483 | 1.71 |
| 85 | $C_6H_5I$ | iotbenzen | B | 298 | 1.38 |
| 86 | $1,2\text{-}CH_3C_6H_4Cl$ | *o*-clotoluen | B | 293 | 1.0 |
| 87 | $1,3\text{-}CH_3C_6H_4Cl$ | *m*-clotoluen | B | 293 | 1.0 |

Kết nối
Blog chia sẻ công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*(Bảng 7.4 - tiếp theo)*

| số T.T. | Công thức | Hợp chất | Phương pháp đo | Nhiệt độ (°K) | Momen lưỡng cực, μ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| 88 | 1,4-CH$_3$C$_6$H$_4$Cl | *p*-clorotuen | B | 293 | 1.94 |
| 89 | 1,2-ClC$_6$H$_4$OH | *o*-clophenol | khí | 423-598 | 2.17 |
| 90 | 1,3-ClC$_6$H$_4$OH | *m*-clophenol | B | 298 | 2.17 |
| 91 | 1,4-ClC$_6$H$_4$OH | *p*-clophenol | B | | 2.22 |
| 92 | C$_6$H$_5$CH$_2$Cl | benzyl clorua | Dec | 20-160°C | 1.72 |
| 93 | C$_6$H$_5$COOH | axit benzoic | B | 303 | 1.64 |
| 94 | 1,2-NH$_2$C$_6$H$_4$COOH | axit *o*-aminobenzoic | D | | 1.51 |
| 95 | 1,3-NH$_2$C$_6$H$_4$COOH | axit *m*-aminobenzoic | D | | 2.70 |
| 96 | 1,4-NH$_2$C$_6$H$_4$COOH | axit *p*-aminobenzoic | D | | 3.51 |
| 97 | C$_6$H$_5$COCl | benzoyl clorua | B | 298 | 3.13 |
| 98 | C$_6$H$_5$CONH$_2$ | benzamit | D | 303 | 3.77 |
| 99 | C$_6$H$_5$CHO | benzandehit | B | 298 | 2.77 |
| 100 | C$_{10}$H$_8$ | naphtalen | Hp | 293 | 0.0 |
| 101 | C$_{10}$H$_7$NO$_2$ (1) | α-nitronaphtalen | B | 293 | 3.88 |
| 102 | C$_{10}$H$_7$NO$_2$ (2) | β-nitronaphtalen | B | 293 | 4.36 |
| 103 | C$_{10}$H$_7$NH$_2$ (1) | α-naphtylamin | B | 298 | 1.49 |
| 104 | C$_{10}$H$_7$NH$_2$ (2) | β-naphtylamin | B | 298 | 1.77 |
| 105 | C$_{10}$H$_7$OH (1) | α-naphtol | B | 293-333 | 1.40 |
| 106 | C$_{10}$H$_7$OH (2) | β-naphtol | B | 298 | 1.53 |
| 107 | C$_4$H$_4$O | furan | B | 293 | 0.67 |
| 108 | C$_4$H$_5$N | pirol | B | 293 | 1.80 |
| 109 | C$_5$H$_5$N | piridin | B | 298 | 2.20 |

Ghi chú: *B : trong dung dịch benzen*; *D: trong dung dịch dioxan*; *Dec: trong dung dịch decan*; *Hp: trong dung dịch heptan*

## 7.4. Phương pháp độ khúc xạ phân tử và độ tán sắc khúc xạ

### *7.4.1. Phương pháp độ khúc xạ phân tử*

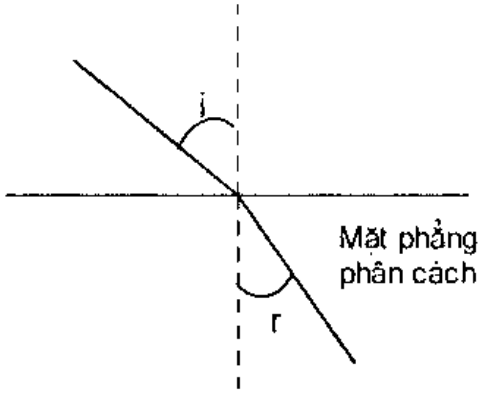
Khi ánh sáng truyền qua một mặt phân cách giữa hai môi trường trong suốt, tia sáng sẽ bị gãy khúc ở mặt phân cách gọi là hiện tượng khúc xạ ánh sáng. Đối với một cặp môi trường trong suốt, tỉ số giữa sin của góc tới [sin*i*] và góc khúc xạ [sin*r*] luôn là một số không đổi được gọi là chỉ số khúc xạ hay chiết suất tỉ đối của môi trường chứa tia khúc xạ (môi trường 2) đối với môi trường chứa tia tới (môi trường 1), kí hiệu là *n*. Giá trị n cũng bằng tỉ số giữa tốc độ truyền ánh sáng trong môi trường 1 và trong môi trường 2:



https://tieulun.hopto.org

$$\frac{\sin(i)}{\sin(r)} = \frac{c_1}{c_2} = n \qquad (7.18)$$

$c_1$ và $c_2$ là tốc độ truyền ánh sáng trong môi trường 1 và trong môi trường 2.




***Hình 7.13** Đường đi của tia sáng khúc xạ.*

Chiết suất của một chất phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và chiều dài sóng của ánh sáng chiếu vào. Người ta thường sử dụng ánh sáng vạch natri vàng (vạch D, 598 nm) và đo ở một nhiệt độ nhất định, do đó giá trị chiết suất được ghi là $n_D^{20}$ hay $n_D^{25}$ (nhiệt độ đo ở 20°C hay 25°C). Một chất lỏng tinh khiết khi đo ở một nhiệt độ nhất định có giá trị chiết suất nhất định, nhưng khi lẫn chất bẩn thì giá trị này thay đổi, nên người ta dùng chiết suất để kiểm tra độ tinh khiết của một chất lỏng. Để đo chiết suất người ta thường dùng khúc xạ kế ABBE.

Từ giá trị chiết suất của một chất và tỉ trọng của nó có thể tính được độ khúc xạ phân tử.

Phương pháp đo độ khúc xạ phân tử được sử dụng để xác định thành phần và cấu tạo phân tử. Độ khúc xạ phân tử R được tính theo công thức:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \qquad (7.19)$$

ở đây n là chiết suất của chất, d là tỉ trọng, M là phân tử lượng. Đại lượng này tỉ lệ tuyến tính với độ phân cực của phân tử và có tính cộng. Nó bằng tổng chỉ số khúc xạ nguyên tử hay nhóm nguyên tử, chỉ số khúc xạ liên kết và các số gia cấu tạo:

$$R_A = \Sigma R_i \qquad (7.20)$$

Ví dụ, độ khúc xạ phân tử của hidrocacbon $C_nH_{2n}$ bằng tổng chỉ số khúc xạ của các nguyên tử cacbon và chỉ số khúc xạ của các nguyên tử hidro và các số gia liên kết. Δ(C=C):

$$R_A(C_nH_{2n}) = nR_C + 2nR_H + R_{C=C} \qquad (7.21)$$

hoặc giá trị R bằng tổng chỉ số khúc xạ của các liên kết:

$$R_A(C_nH_{2n}) = (n-2)R_{C-C} + 2nR_{C-H} + R_{C=C} \qquad (7.22)$$

Đối với phân tử có chứa nối ba như hidrocacbon $C_nH_{2n-2}$ thì độ khúc xạ phân tử có thể tính theo công thức:

$$R_A(C_nH_{2n-2}) = nR_C + (2n-2)R_H + R_{C\equiv C} \qquad (7.23)$$

hoặc



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$$R_A(C_nH_{2n-y}) = (n-2)R_{C-C} + (2n-2)R_{C-H} + R_{C\equiv C} \quad (7.24)$$

Các giá trị R ở công thức (7.20) và (7.22) tìm trên bảng 7.5, còn các giá trị R ở công thức (7.21) và (7.23) tìm trên bảng 7.6.

Bảng 7.5 cho giá trị chỉ số khúc xạ nguyên tử và nhóm nguyên tử, bảng 7.6 cho giá trị chỉ số khúc xạ liên kết.

Các giá trị $R_D$, $R_C$ và $R_F$ là độ khúc xạ tính theo giá trị chiết suất n đo trên khúc xạ kế dùng tia sáng màu vàng natri ($R_D$), tia sáng màu đỏ ($R_C$) hoặc tia sáng màu xanh ($R_F$) của nguyên tử hidro. Các giá trị này có sai lệch nhau một chút ít.

Ứng dụng độ khúc xạ phân tử để xác định cấu tạo phân tử bằng cách trên cơ sở công thức cộng giả thiết một số công thức cấu tạo (có mặt nối đôi, nối ba...) rồi tính giá trị $R_A$ (dựa vào bảng 7.5 và 7.6), sau đó so sánh với giá trị độ khúc xạ phân tử R tính được dựa vào chiết suất *n*, tỉ trọng *d* và khối lượng M (giá trị thực nghiệm) theo công thức 7.18. Nếu giá trị $R_A$ và R của công thức nào sai lệch ít thì có thể chấp nhận để kiểm tra bằng các phương pháp vật lí khác.

Phương pháp độ khúc xạ phân tử hiện nay ít được sử dụng vì các số liệu nhận được chưa thể chứng minh rõ ràng và chắc chắn cấu tạo phân tử, đồng thời phương pháp thực nghiệm dễ mắc sai số (do chiết suất *n*, tỉ trọng *d* của chất) .

***Bảng 7.5** Chỉ số khúc xạ nguyên tử và nhóm nguyên tử.*

| Nguyên tử và nhóm nguyên tử | Kí hiệu | $R_D$ | $R_C$ | $R_F$ |
|---|---|---|---|---|
| Nhóm $CH_2$ | $CH_2$ | 4,168 | 4,598 | 4,668 |
| Cacbon | C | 2,418 | 2,416 | 2,438 |
| Hidro | H | 1,100 | 1,092 | 1,115 |
| Oxi | | | | |
| trong OH | O' | 1,525 | 1,522 | 1,531 |
| trong ete | O< | 1,643 | 1,639 | 1,649 |
| trong C=O | O" | 2,211 | 2,189 | 2,247 |
| Clo | Cl | 5,967 | 5,933 | 0,107 |
| Brom | Br | 8,865 | 8,803 | 8,999 |
| Iot | I | 13,900 | 13,757 | 14,224 |
| Liên kết đôi C=C | \|= | 1,733 | 1,686 | 1,824 |
| Liên kết ba C≡C | \|≡ | 2,398 | 2,328 | 2,506 |
| Nitơ | | | | |
| amin bậc 1 | $H_2N$ | 2,322 | 2,309 | 2,368 |
| amin bậc 2 | HN | 2,502 | 2,478 | 2,561 |
| amin bậc 3 | $N^3$ | 2,840 | 2,808 | 2,940 |
| imit | $HN^2$ | 3,776 | 3,740 | 3,877 |
| nitrit | $N^o$ | 3,118 | 3,102 | 3,155 |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 7.6 Chỉ số khúc xạ liên kết.*

| Liên kết | $R_D$ | $R_C$ | $R_F$ |
|---|---|---|---|
| C-H | 1,669 | 1,676 | 1,693 |
| C-C | 1,286 | 1,296 | 1,301 |
| C=C | 4,12 | 4,17 | 4,28 |
| C≡C (đầu mạch) | 5,80 | 5,82 | 6,00 |
| C≡C (giữa mạch) | | 6,24 | |
| C-C (vòng 3) | 1,48 | 1,49 | 1,52 |
| C-C (vòng 4) | 1,36 | 1,37 | 1,38 |
| C-C (vòng 5) | 1,25 | 1,26 | 1,26 |
| C-C (vòng 6) | 1,26 | 1,27 | 1,28 |
| C-C (vòng thơm) | 2,660 | 2,668 | 2,760 |
| C-F | 1,45 | 1,44 | 1,44 |
| C-Cl | 6,48 | 6,51 | 6,58 |
| C-Br | 9,32 | 9,39 | 9,54 |
| C-I | 14,47 | 14,61 | 14,96 |
| C-O (ete) | 1,53 | 1,54 | 1,55 |
| C-O (axetan) | 1,45 | 1,46 | 1,47 |
| C=O | 3,30 | 3,32 | 3,36 |
| C=O (metylxeton) | 3,46 | 3,49 | 3,56 |
| C-S | 4,57 | 4,61 | 4,70 |
| C=S | 11,70 | 11,91 | 12,52 |
| C-N | 1,5 | 1,57 | 1,59 |
| C=N | 3,69 | 3,76 | 3,82 |
| C≡N | 4,80 | 4,82 | 4,87 |
| O-H (rượu) | 1,65 | 1,66 | 1,67 |
| O-H (axit) | 1,80 | 1,80 | 1,83 |
| S-H | 4,77 | 4,80 | 4,87 |
| S-S | 8,02 | 8,11 | 8,28 |
| S-O | 4,88 | 4,94 | 5,03 |
| S→O | -0,17 | -0,20 | -0,27 |
| N-H | 1,76 | 1,76 | 1,79 |
| N-O | 1,93 | 1,95 | 1,99 |
| N→O | 1,78 | 1,78 | 1,80 |
| N=O | 3,96 | 4,00 | 4,07 |
| N-N | 1,95 | 1,99 | 2,02 |
| N=N | 4,09 | 4,12 | - |

Ket Noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 1:**

Xác định cấu tạo của hợp chất $C_6H_{11}Cl$ có chiết suất $n_D^{20}$=1,4626 và tỉ trọng $d_4^{20}$=1,0000.

***Giải:***

Theo công thức 7.18 tính độ khúc xạ $R_D$ của hợp chất:

$$R_D = \frac{1,4626^2 - 1}{1,4626^2 + 2} x \frac{118,65}{1,0000} = 32,61$$

Từ công thức cộng có thể giả thiết có hai công thức cấu tạo là cấu tạo vòng no (I) và cấu tạo mạch thẳng (II) có chứa một liên kết đôi. Ta tính giá trị $R_A$ theo hai công thức trên dựa vào giá trị $R_D$ của bảng 7.5:

- theo công thức I:

  $R_A=6R_C+11R_H+R_{Cl}$

  $R_A=6.2,418+11.1,100+5,967=$**32,575**

- theo công thức II:

  $R_A=6R_C+11R_H+R_{Cl}+R_{C=C}$

  $R_A=6.2,418+11.1,100+5,967+1,733=$**34,308**

Như vậy, giá trị $R_A$ của công thức II có nối đôi khác với giá trị R, lớn hơn công thức I dạng vòng, do đó phân tử này có nhiều khả năng là công thức vòng (I).

**Ví dụ 2:**

Acrolein phản ứng với dimetylhidrazin bất đối xứng cho sản phẩm là chất lỏng có chiết suất $n_D^{20}$=1,4269 và tỉ trọng $d_4^{20}$=0,8696. Hãy xác định công thức cấu tạo của sản phẩm.

***Giải:***

Theo tính chất hóa học của andehit thì phản ứng có thể xảy ra theo sơ đồ sau:

$$CH_2=CH-CH=O + H_2N-N(CH_3)_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=N-N(CH_3)_2 \text{ (I)}$$

Từ bảng 7.6 có thể tính độ khúc xạ phân tử của công thức (I) trên $R_D$ của các liên kết

$R_A=R_{C-C}+R_{C=C}+R_{C=N}+2R_{C-N}+R_{N-N}+10R_{C-H}$

$R_A=1,296+4,17+3,76+2.1,57+1,99+10.1,676=$**31,116.**

Giá trị $R_D$ thực nghiệm tính được theo chiết suất, tỉ trọng và khối lượng phân tử là:

$$R_D = \frac{1,4296^2 - 1}{1,4296^2 + 2} x \frac{998,15}{0,8696} = 28,97$$

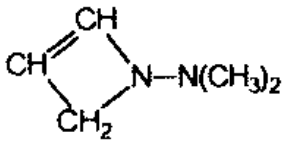
Ta nhận thấy giá trị $R_D$ và $R_A$ khác nhau rất xa:

$$\Delta R=R_A-R_D=31,116-28,97=2,146$$

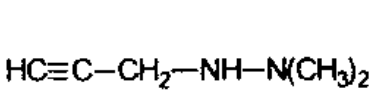
do đó có thể giả thiết sản phẩm có cấu tạo khác, ví dụ như:



https://tieulun.hopto.org



(II)



(III)

áp dụng công thức tính $R_A$ theo bảng 6.6 nhận được:

- công thức II:

  $R_A=R_{C-C}+R_{C=C}+R_{C=N}+4R_{C-N}+R_{N-N}+10R_{C-H}$

  $R_A=1,296+4,17+4.1,57+1,99+10.1,676=\mathbf{30,496}$

  $\Delta R=30,496-28-97=1,526$

- công thức III:

  $R_A=R_{C-C}+3R_{C-N}+R_{N-N}+R_{C\equiv N}+9R_{C-H}$

  $R_A=1,296+3.1,57+1,99+5,82+1,76+9.1,676=\mathbf{30,66}$

  $\Delta R=30,66-28,97=1,69$

Từ các giá trị tính $R_A$ của các công thức I, II và III thấy hiệu số chênh lệch của công thức II là nhỏ nhất. Tuy nhiên để kết luận công thức nào là chắc chắn vẫn cần sử dụng các phương pháp vật lí khác.

### *7.4.2. Phương pháp độ tán sắc khúc xạ*

Độ khúc xạ phân tử R của một chất sẽ khác nhau khi đo chiết suất n bằng các tia sáng khác nhau, do đó hiệu số độ khúc xạ phân tử đối với chiều dài sóng $\lambda_1$ và $\lambda_2$ được gọi là độ tán sắc khúc xạ và cũng có tính chất cộng:

$$R_{\lambda_1}-R_{\lambda_2}=\sum_i R_{i\lambda_1}-\sum_i R_{i\lambda_2}=\sum\left(R_{\lambda_1}-R_{\lambda_2}\right)_i \qquad (7.25)$$

Có thể cộng các giá trị $\left(R_{\lambda_1}-R_{\lambda_2}\right)_i$ của các nguyên tử (gọi là độ tán sắc nguyên tử) trong phân tử để xác định cấu tạo phân tử. Các giá trị về độ tán sắc nguyên tử cho ở bảng 7.5. Theo phương pháp này, nếu công thức phân tử của chất nghiên cứu được xác lập trước qua phân tích nguyên tố thì việc xác lập công thức cấu tạo thuận lợi, còn nếu không có công thức phân tử trước sẽ phức tạp hơn nhiều.

**Ví dụ:**

Một hợp chất chứa oxi có khối lượng phân tử gần 100, chỉ số khúc xạ $n_F^{20}=1,4462$, $n_C^{20}=1,4370$ và tỉ trọng $d_4^{20}=0,8472$. Hãy xác định công thức cấu tạo của nó.

*Giải:*

Trước hết tính độ tán sắc khúc xạ phân tử theo công thức 7.18 và 7.24:

$$R_F-R_C=\left(\frac{n_F^2-1}{n_F^2+2}-\frac{n_C^2-1}{n_C^2+2}\right)\frac{M}{d}=(0,2668-0,2620)\frac{100}{0,8470}=0,576$$

$R_F$ và $R_C$ là độ khúc xạ tính theo giá trị chiết suất $n_F$ và $n_C$ được đo trên khúc xạ kế dùng



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

tia sáng màu đỏ và màu xanh của nguyên tử hidro.

Giả thiết phân tử của chất chứa 1 hay 2 nguyên tử oxi, dựa vào khối lượng phân tử có thể giả thiết một số công thức cộng, sau đó giả thiết các dạng công thức khác nhau để tính các độ khúc xạ phân tử $R_A$ theo bảng 7.5 ta nhận được bảng sau:

| số T.T. | Công thức | $(R_F-R_C)$ | số T.T. | Công thức | $(R_F-R_C)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $C_6H_{14}O$ | 0,478 | 8 | $C_5H_{12}O$ | 0,413 |
| 2 | $C_6H_{12}O$ | 0,483 | 9 | $C_5H_{10}OO$ | 0,418 |
| 3 | $C_6H_{12}O\|=$ | 0,570 | 10 | $C_5H_{10}O_2\|=$ | 0,505 |
| 4 | $C_6H_{10}O\|=$ | 0,575 | 11 | $C_5H_8O_2$ | 0,423 |
| 5 | $C_6H_{10}O\|=_2$ | 0,662 | 12 | $C_5H_8O_2\|=_2$ | 0,597 |
| 6 | $C_6H_{10}O\|\equiv$ | 0,525 | 13 | $C_5H_8O_2\|\equiv$ | 0,460 |
| 7 | $C_6H_8O\|\equiv$ | 0,530 | 14 | $C_5H_8OO$ | 0,510 |

*(Các kí hiệu ghi trên công thức xem bảng 7.5)*

So sánh các giá trị $(R_F-R_C)$ tính ở trên với các giá trị thu được ở bảng trên thấy công thức số 3 và 4 có giá trị $(R_F-R_C)$ xấp xỉ nhau nên chất có thể có công thức cấu tạo như 3 hoặc 4.

Độ tán sắc khúc xạ của các hợp chất hữu cơ có chứa nối đôi khác nhau rất nhiều phụ thuộc vào số lượng và vị trí nối đôi trong phân tử, do đó người ta đã sử dụng đại lượng độ tán sắc riêng $\delta_{FC}$ và tỉ số tán sắc $\omega_{FCD}$ vào việc xác định thành phần hidrocacbon trong dầu mỏ:

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d}.10^4 \qquad (7.26)$$

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}.10^3 \qquad (7.27)$$

Bảng 7.7 cho mối liên quan giữa tỉ số tán sắc $\omega_{FCD}$ và $n_D^{20}$ với các dãy hợp chất hidrocacbon tương ứng trong khoảng nhiệt độ sôi 30-100°C và 150-200°C. Phương pháp này có thể giúp xác định thành phần hidrocacbon đi ra từ cột sắc kí lỏng trong mỗi phân đoạn.

Ví dụ:

Hidrocacbon có điểm sôi gần 180°C và chiết suất $n_D^{20}$ 1,4465, $n_C^{20}$ 1,4441 và $n_F^{20}$ 1,4519.

***Giải:***

$$\omega_{FCD} = \frac{1,4519 - 1,4441}{1,4465 - 1}.10^3 = 17,5$$

Từ bảng 7.7, đối chiếu giá trị có thể tìm thấy phân đoạn chất không chứa nối đôi và là xicloparafin (xem phân đoạn sôi 150-200°C).



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 7.7 Độ tán sắc tương đối của các hidrocacbon (Bảng phân loại).*

| $\omega_{FCD}$ | Số liên kết bội | Vị trí liên kết bội | $n_D^{20}$ | Lớp hidrocacbon | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| ***Nhóm I. Nhiệt độ sôi 30-100°C ($C_5$-$C_7$)*** | | | | | |
| 17-18 | 0 | - | <1,397<br>>1,405 | Parafin.<br>Naphten. | Xiclopropan và xiclobutan có giá trị $n_D$ trung gian |
| 19,8-23,2 | 1 | - | 1,364-1,412 | Olefin, axetilen. | Trừ: metylxiclobuten, $Đ_{sôi}$38°C, $n_D^{20}$ 1,403 |
| | | - | 1,429-1,436 | Các hidrocacbon vòng không no. | 2,3-Dimetyl-2-penten, $Đ_{sôi}$98°C, $n_D^{20}$ 1,421 |
| | | - | 1,446 | Xiclohexen. | $Đ_{sôi}$83°C |
| 24-25 | 2 | cách | 1,401-1,422 | Các dien no thẳng dạng diallyl. | |
| 27-31 | 2 | | 1,415-1,435<br>1,440-1,446<br>1,463-1,475 | Allen.<br>Xiclopentadien, metylxiclopentadien. | Các đồng đẳng isopropenylaxetilen ($\omega_{FCD}$=33,2) và diaxetilen ($\omega_{FCD}$=33,3) |
| 33-40 | 2 | | 1,421-1,459<br>1,465 | Các đồng đẳng divinyl.<br>2-Xiclopropyl-1,2-butadien. | $Đ_{sôi}$99°C |
| 33,3 | 3 | vòng benzen | 1,501 | Benzen. | $Đ_{sôi}$80°C |
| (51) | 3 | | 1,490-1,504 | Hexatrien, các hexa-dienin. | |
| ***Nhóm II. Nhiệt độ sôi 100-150°C ($C_7$-$C_9$)*** | | | | | |
| 17-18 | 0 | - | <1,422<br>>1,418 | Parafin.<br>Naphten. | - |
| 19-23 | 1 | - | 1,399-1,433 | Olefin, axetilen. | - |
| 19-23 | 1 | - | 1,431-1,459 | Các hidrocacbon với vòng từ 4-7 C và 1 liên kết bội. | Trừ: hidrocacbon bixiclo: β`-tuien, $Đ_{sôi}$147-151°C, $n_D^{20}$ 1,447; isophenxen, $Đ_{sôi}$139-141°C, $n_D^{20}$ 1,449 |

Kết nối Blog chia sẻ nghệ thuật khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*(Bảng 7.7- tiếp theo)*

| $\omega_{FCU}$ | Số liên kết bội | Vị trí liên kết bội | $n_D^{20}$ | Lớp hidrocacbon | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 19-23 | | | 1,459-1,468 | Bixiclen. | |
| | | | 1,461 | Metylenxicloheptan | $Đ_{sôi}$138-140°C |
| | | | 1,468-1,474 | Xiclooctan. | $Đ_{sôi}$143-146°C |
| | | | 1,475 | 4-Metylbixiclo-[2,2,2]-octen-1. | $Đ_{sôi}$147-149°C |
| 24-25 | 2 | cách | 1,421-1,446 | Dien no mạch thẳng dạng diallyl. | Có lẽ cũng là các điin và enin ($n_D^{20}$ 1,45-1,47) |
| | | | 1,481 | 1,5-Dimetylen-spiro-[3,3]-heptan ($Đ_{sôi}$135°C). | không có số liệu về độ tán sắc. |
| | | | 1,496 | 1,5-Xiclooctadien. | |
| 27-32 | 2 | cumulen hoá, liên hợp trong vòng | 1,428-1,450 | Allen. | $Đ_{sôi\ 17}$ 50-52°C. |
| | | | 1,460-1,490 | Các hidrocacbon với vòng từ 4-6 C và 2 liên kết bội. | Xem ghi chú nhóm I tương ứng. |
| | | | 1,492-1,498 | | $Đ_{sôi}$145-151°C |
| | | | 1,501-1,505 | 1-Etinyl-1xiclohexen. 1,3-Xicloheptadien. | $Đ_{sôi\ 720}$118-121°C |
| 30-32,3 | 3 | vòng benzen | 1,495-1,506 | Toluen, xilen, etylbenzen. | - |
| 32-39 | 2 | liên hợp | 1,449-1,480 | Đồng đẳng của divinyl. | - |
| | | | 1,487 | 1-Metyl-3-metylen-1-xiclohexen. | $Đ_{sôi}$134-138°C |
| | | | 1,500 | 4-Xiclopropyl-1,3-pentadien. | $Đ_{sôi\ 50}$60-62°C |
| 36-39 | 3 | liên hợp trong vòng | 1,523-1,527 | Tropiliden. | $Đ_{sôi}$114-117°C |
| | 4 | | 1,539-1,542 | Xiclooctatetraen. | $Đ_{sôi\ 17}$ 42-43°C |
| 41-42 | 4 | - | 1,548-1,549 | Phenylaxetilen. | $Đ_{sôi}$140-145°C |
| 42-44 | 4 | - | 1,545-1,597 | Stiren. | $Đ_{sôi}$146°C |
| (59-60) | 3 | liên hợp | 1,481-1,531 | Trien và dienin thẳng. | - |
| | | | | ***Nhóm III. Nhiệt độ sôi 150-200°C ($C_9$-$C_{12}$)*** | |
| 17-18 | 0 | - | | Các parafin ($n_D^{20}$<1,432) và các xicloparafin. | - |
| 19-21,8 | 1 | - | 1,417-1,441 | Các olefin và các axetilen. | 3,3-Dimetyl-2-tert-butyl-1-penten, $Đ_{sôi}$176-181°C, $n_D^{20}$ 1,450; α-tuin, $Đ_{sôi}$151-152°C, $n_D^{20}$ 1,449 |
| | | | 1,446-1,473 | Các hidrocacbon có vòng 5-8 và liên kết bội. | |
| | | | 1,459-1,499 | Các hidrocacbon bixiclo có nối đôi. | |



https://tieulun.hopto.org

*(Bảng 7.7- tiếp theo)*

| $\sigma_{FCl}$ | Số liên kết bội | Vị trí liên kết bội | $n_D^{20}$ | Lớp hidrocacbon | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 22.1-24.7 | 2 | cách | 1,433-1,456 | Các dien mạch thẳng. | Trừ: xabinen, $Đ_{sôi}$162-166°C, $n_D^{20}$ 1,467. |
| | 2 | cumulen hoá | 1,466-1,491 | Các hidrocacbon vòng 6 cạnh và có nối đôi cách. | |
| | | | 1,514 | Dixiclopentadien. | $Đ_{sôi}$170°C. |
| | | | 1,502-1,509 | Các allen vòng. | |
| 25 | 3 | cách | 1,474 | 2,6-Dimetyl-2,5,8-nonantrien. | $Đ_{sôi}$81-82°C. |
| (>25) | 3 | liên hợp | 1,464-1,464 | Các dien và diin mạch thẳng. | Không có số liệu thực nghiệm về độ tán sắc. |
| 27-32.4 | | | 1,465-1,500 | Các hidrocacbon vòng 4-6 cạnh và có 2 nối đôi. | |
| 27.2-30.9 | 3 | | 1,489-1,505 | Đồng đẳng của benzen $C_9$-$C_{11}$. | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | 1,497-1,532 | Các hidrocacbon bixiclo có hai nối đôi. | |
| | | | 1,498-1,501 | Metylmentatrien. | $Đ_{sôi}$197°C. |
| | | | 1,528 | Xiclopropylbenzen, xiclobutylbenzen. | |
| 31.3-31.9 | 3 | | 1,535-1,539 | Indan. | $Đ_{sôi}$178°C. |
| 29-35 | | | 1,471-1,546 | Các hidrocacbon mạch thẳng dạng misen và osimen (2 nối đôi liên hợp và 1 nối đôi cách). | |
| 30.3-32.6 | 4 | vòng benzen và 1 nối đôi cách | 1,506-1,512 | Allylbenzen và đồng đẳng (đến $C_{11}$). | Trừ: o-metylallylbenzen, $Đ_{sôi}$181-183°C, $n_D^{20}$ 1,519 |
| 36-39 | 3 | liên hợp | 1,508-1,518 | Các hidrocacbon semibenzen. | - |
| 32.6-43 | 4 | vòng benzen và 1 liên kết bội liên hợp | 1,513-1,556 | Đồng đẳng của stiren. | - |
| | | | 1,527-1,561 | Đồng đẳng của phenylaxetilen. | - |
| | | | 1,560-1,565 | Các metylinden (1 và 2). | - |
| 40 | | | 1,574-1,577 | Inden. | $Đ_{sôi}$182°C |
| 40-42 | 5 | vòng benzen và 2 vòng cumulen hay các liên kết liên hợp | 1,513-1,567 | Phenylallen và phenopren. | - |
| (52-61) | 3 | liên hợp | 1,517-1,544 | Trien mạch thẳng với các liên kết bội liên hợp | |

Ket noi
Blog công nghệ và Khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Chương 8

# MỘT SỐ VÍ DỤ KẾT HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ GIẢI THÍCH CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ

Sự kết hợp các phương pháp phổ giải thích cấu tạo hợp chất hữu cơ có ý nghĩa quan trọng vì nó giúp cho việc xác định cấu tạo một cách chính xác và nhanh chóng. Từ mỗi phương pháp cho các lượng thông tin khác nhau, bổ trợ cho nhau.

*Phổ hồng ngoại:* tìm sự có mặt của các nhóm chức (C=C, C≡C, C=O, OH, $NH_2$, C≡N, phenyl,...), cấu trúc không gian (cis và *trans*), đồng phân thế ở benzen.

*Phổ tử ngoại:* xác định hợp chất có nối đôi liên hợp hay không, hoặc là hợp chất vòng thơm hay không...Nó không có ý nghĩa đối với hợp chất bão hoà hay nối đôi biệt lập. Phương pháp này đặc biệt quan trọng cho việc nghiên cứu các hợp chất vòng thơm, dị vòng, các phức chất, các dạng tautome...

*Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton:* xác định sự có mặt của các nhóm chức có chứa proton trong phân tử, xét tương tác spin-spin giữa các hệ proton suy ra cấu trúc không gian của phân tử.

*Phổ cộng hưởng từ hạt nhân cacbon-13:* xác định sự có mặt và cấu trúc của các nguyên tử cacbon trong phân tử.

*Phổ khối lượng:* xác định khối lượng phân tử, dựa vào ion đồng vị cacbon tính được số cacbon trong phân tử, dựa vào qui luật phân mảnh phân tử để khẳng định lại cấu tạo dự kiến qua thông tin của các phương pháp phổ khác.

Việc kết hợp các phương pháp phổ trên cho ta khá đầy đủ thông tin để khẳng định cấu tạo của một chất, tuy nhiên người ta vẫn cần đến các dữ kiện khác như các hằng số vật lí, phân tích nguyên tố và đối với các phân tử phức tạp thì các thông tin của phổ Rơnghen có ý nghĩa rất quan trọng.

Dưới đây trình bày tóm tắt một số ví dụ về kết hợp các phương pháp phổ giải thích cấu tạo phân tử.

**Ví dụ 1:**

Hợp chất chứa halogen, M=156 có phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.1.

***Bài giải:***

Dựa vào các dữ kiện phổ:

***Phổ IR:*** Không có mặt nhóm chức (4000-1600 $cm^{-1}$), chỉ có hấp thụ của CH: $\nu_{C-H}$ 3000-2860 $cm^{-1}$ và $\delta_{C-H}$ 1445, 1380 $cm^{-1}$. Đỉnh 1210 $cm^{-1}$ có cường độ cao có thể là của ete thơm hoặc không no, nhưng các phổ khác không xác nhận sự có mặt của nhóm này, do đó chỉ có thể là của liên kết C-halogen.

***Phổ $^1$H-NMR:*** Hệ phổ 4 đỉnh (δ=3,2 ppm) và 3 đỉnh (δ=1,8 ppm) với tỉ lệ đường cong tích phân 2:3 xác nhận sự có mặt của nhóm $CH_3CH_2$- trong phân tử (J=6 Hz).



https://tieulun.hopto.org

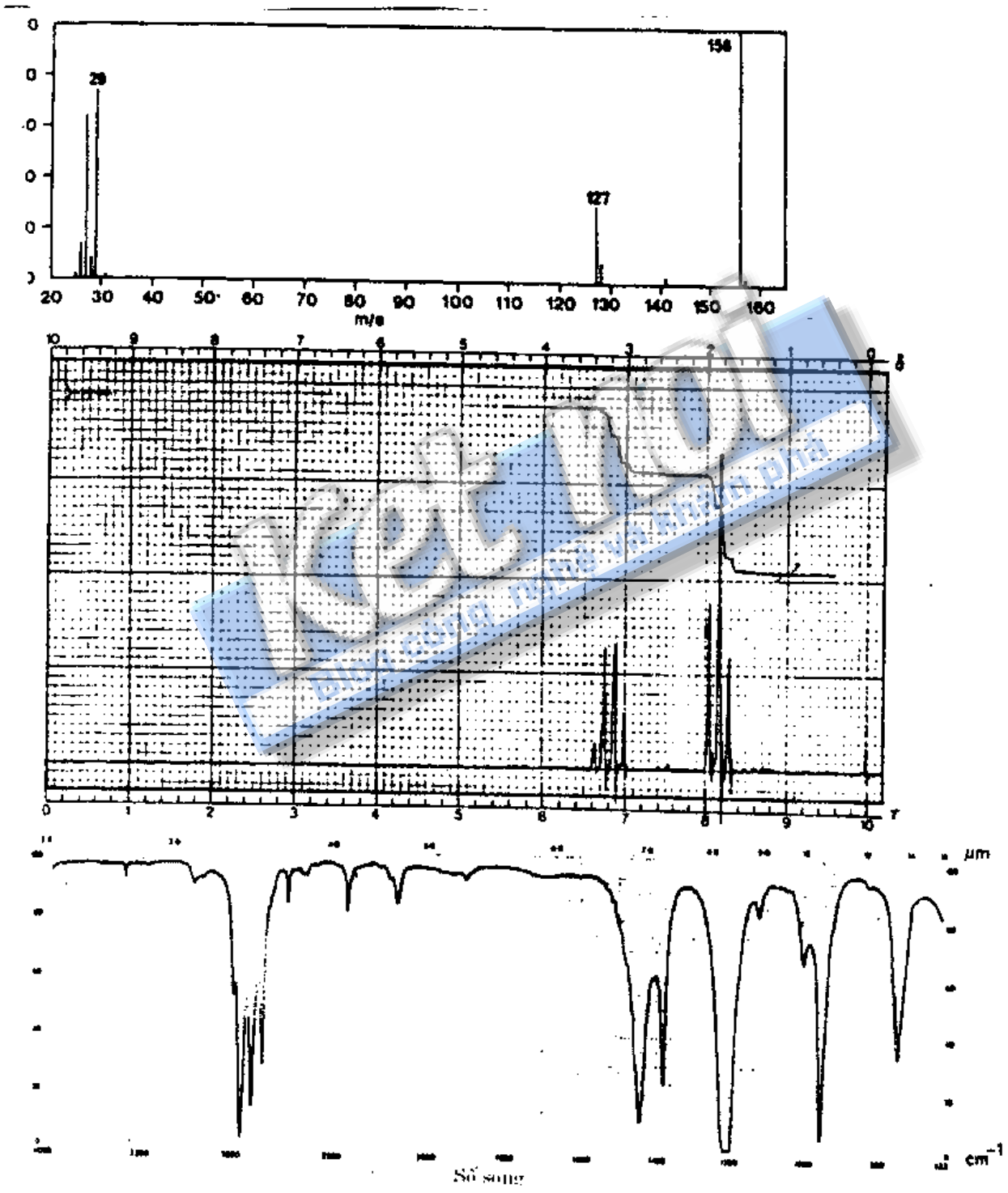
*Phổ MS:* $M^+$-29 ($C_2H_5$)=127 (nguyên tử lượng của iot)

$$C_2H_5-I^{\dot{+}} \rightarrow C_2H_5^{+} + I^{\cdot}$$

m/e 29

$$C_2H_5^{\cdot} + I^{+}$$

m/e 127




*Hình 8.1*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 2:**

Hợp chất có M=74, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.2.

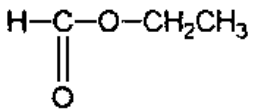
***Bài giải:***

Dựa vào các dữ kiện phổ:

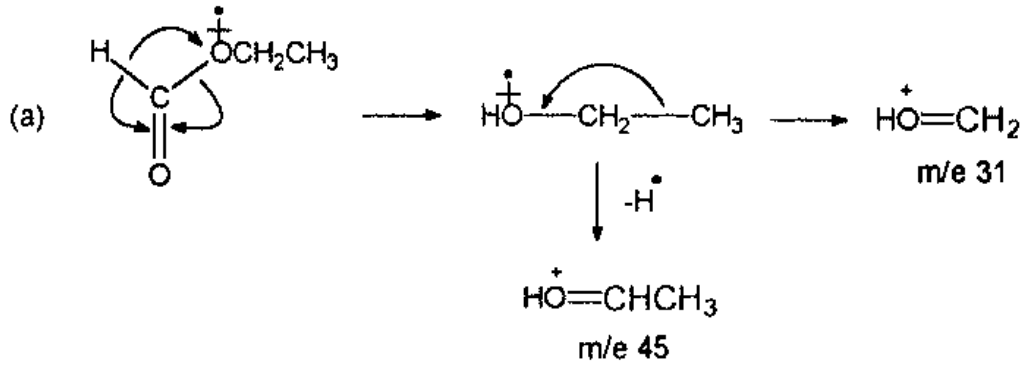
***Phổ IR:*** Có mặt nhóm chức este: $\nu_{C=O}$ 1730 $cm^{-1}$ và $\nu_{C-O}$ 1180 $cm^{-1}$; có thể là este fomat, có mặt C-H thẳng $\nu_{C-H}$ 3000-2900 $cm^{-1}$, $\delta_{C-H}$ 1460-1380 $cm^{-1}$.

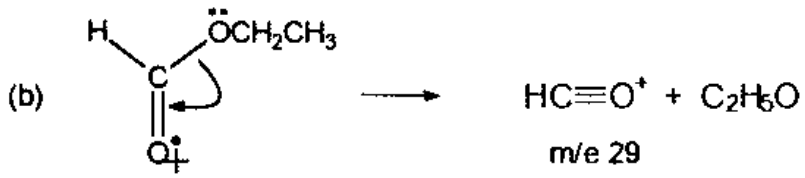
***Phổ $^1$H-NMR:*** δ=8,3 ppm (singlet) , δ=4,3 ppm (quatet), δ=1,28 ppm (trilet) có tỉ lệ đường cong tích phân 4:8:12=1:2:3 chứng tỏ có mặt của nhóm -CH=O,$CH_3CH_2$-O- trong phân tử (J=7 Hz).

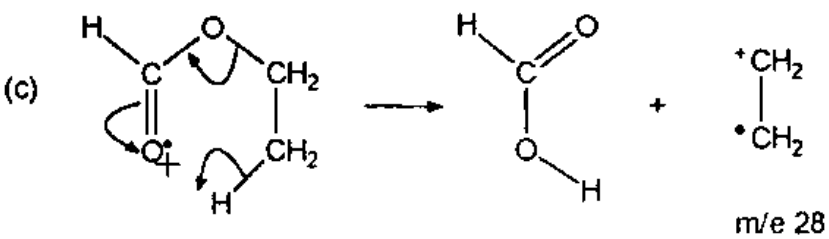
Công thức dự kiến:



***Phổ MS:***

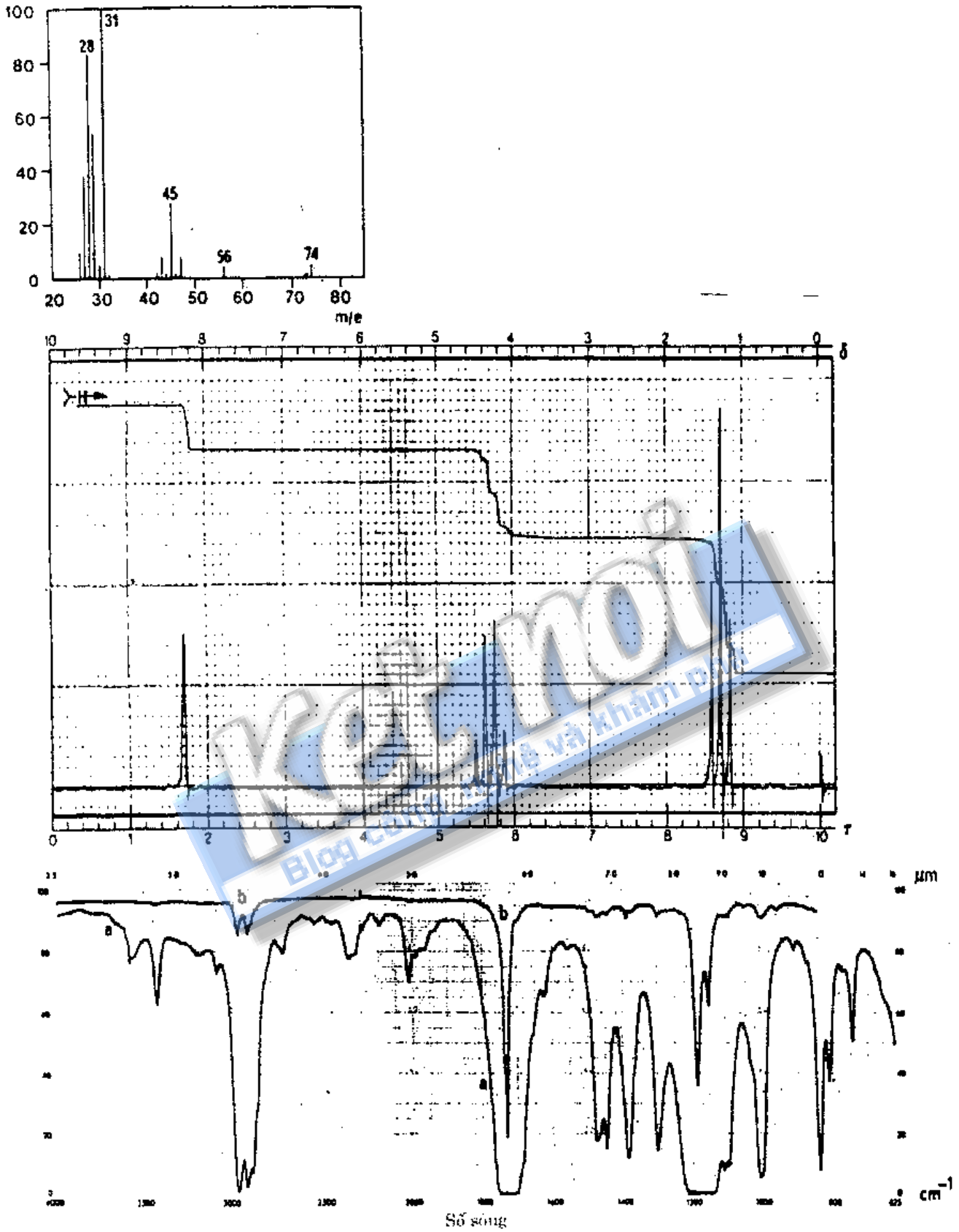





https://tieulun.hopto.org




*Hình 8.2*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 3:**

Hợp chất chứa C, H và O có công thức phân tử $C_8H_8O$ và phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.3.

***Bài giải:***

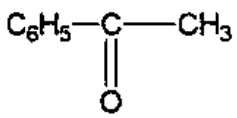
Dựa vào các dữ kiện phổ:

***Phổ IR:*** Biểu hiện sự có mặt của nhóm C=O: $\nu_{C=O}$ 1690 $cm^{-1}$ và nhóm phenyl $\delta_{C-H}$ 760 và 690 $cm^{-1}$. Nhóm C=O và phenyl liên hợp với nhau ($\nu_{phenyl}$ 1580 $cm^{-1}$). Nhân phenyl thế mono, do đó hợp chất là một xeton thơm.

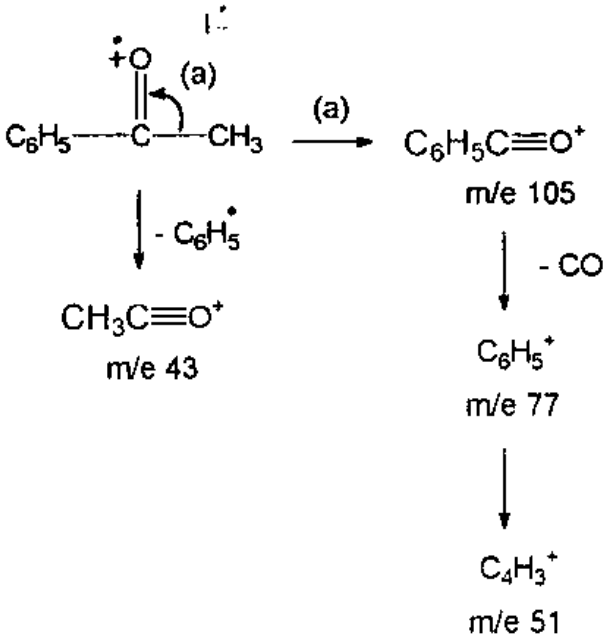
***Phổ UV:*** Phổ tử ngoại chỉ ra sự liên hợp của nhóm C=O với vòng benzen: $\lambda_{max}$ 246 nm (ε 9800), 280 nm (ε 1100) của vòng benzen và C=O liên hợp ($\pi \rightarrow \pi^*$), 320 nm (ε 50) của nhóm C=O ($n \rightarrow \pi^*$).

***Phổ $^1$H-NMR:*** Xác nhận sự có mặt của nhóm $CH_3$, δ=2,5 ppm, và của vòng benzen: 2H(ortho) có δ=8,2 ppm và 3H (meta và para) có δ=8,5 ppm (singlet).

Công thức dự kiến:



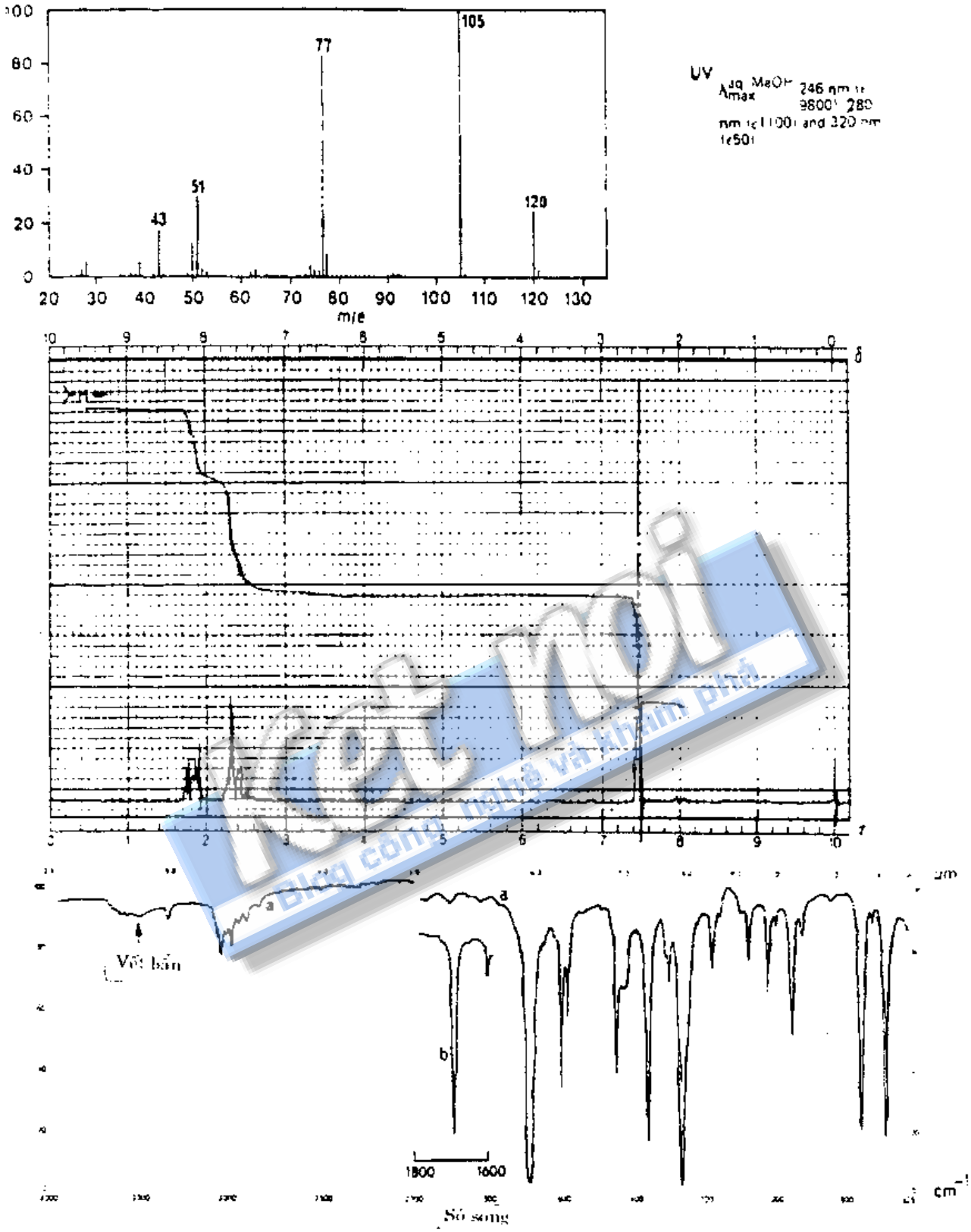
***Phổ MS:***




Khẳng định là đúng.



https://tieulun.hopto.org




*Hình 8.3*


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 4:**

Hợp chất có M$^+$=135, có thể có một số lẻ nguyên tử N, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.4.

***Bài giải:***

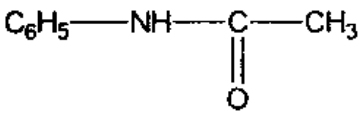
Dựa vào các dữ kiện phổ:

***Phổ IR:*** Chỉ ra có mặt của nhóm amit bậc 2: $\nu_{N-H}$ 3430 cm$^{-1}$. Vạch amit I $\nu_{C=O}$ 1710 cm$^{-1}$, vạch amit II $\delta_{N-H}$ 1550 cm$^{-1}$, vạch amit III 1320 cm$^{-1}$. Vòng benzen thế mono 750 cm$^{-1}$ và 690 cm$^{-1}$, dao động vòng $\nu_{C=C}$ 1600 cm$^{-1}$ có cường độ rất cao do liên kết trực tiếp với N.

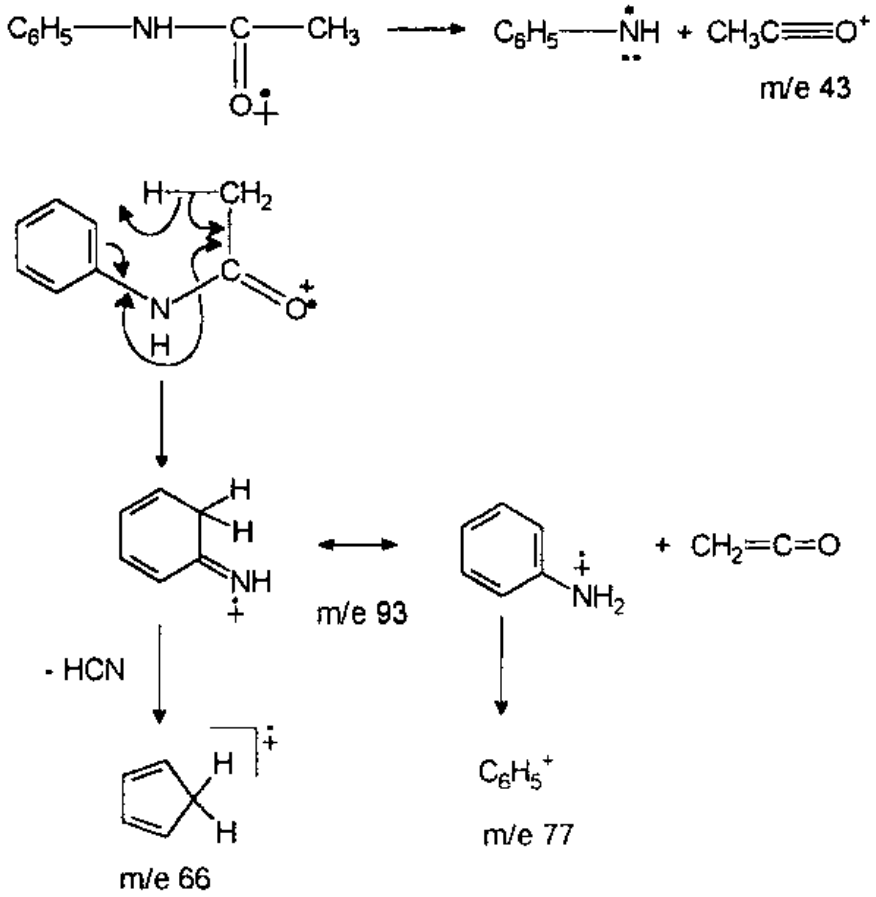
***Phổ UV:*** Phổ tử ngoại có $\lambda_{max}$ 240 nm (ε 10600) phù hợp với cấu tạo của axetanilit.

***Phổ $^1$H-NMR:*** Xác nhận sự có mặt của nhóm $CH_3$, δ=2,1 ppm, và của vòng benzen: 5H có δ=7,1-7,5 ppm.

Công thức dự kiến:

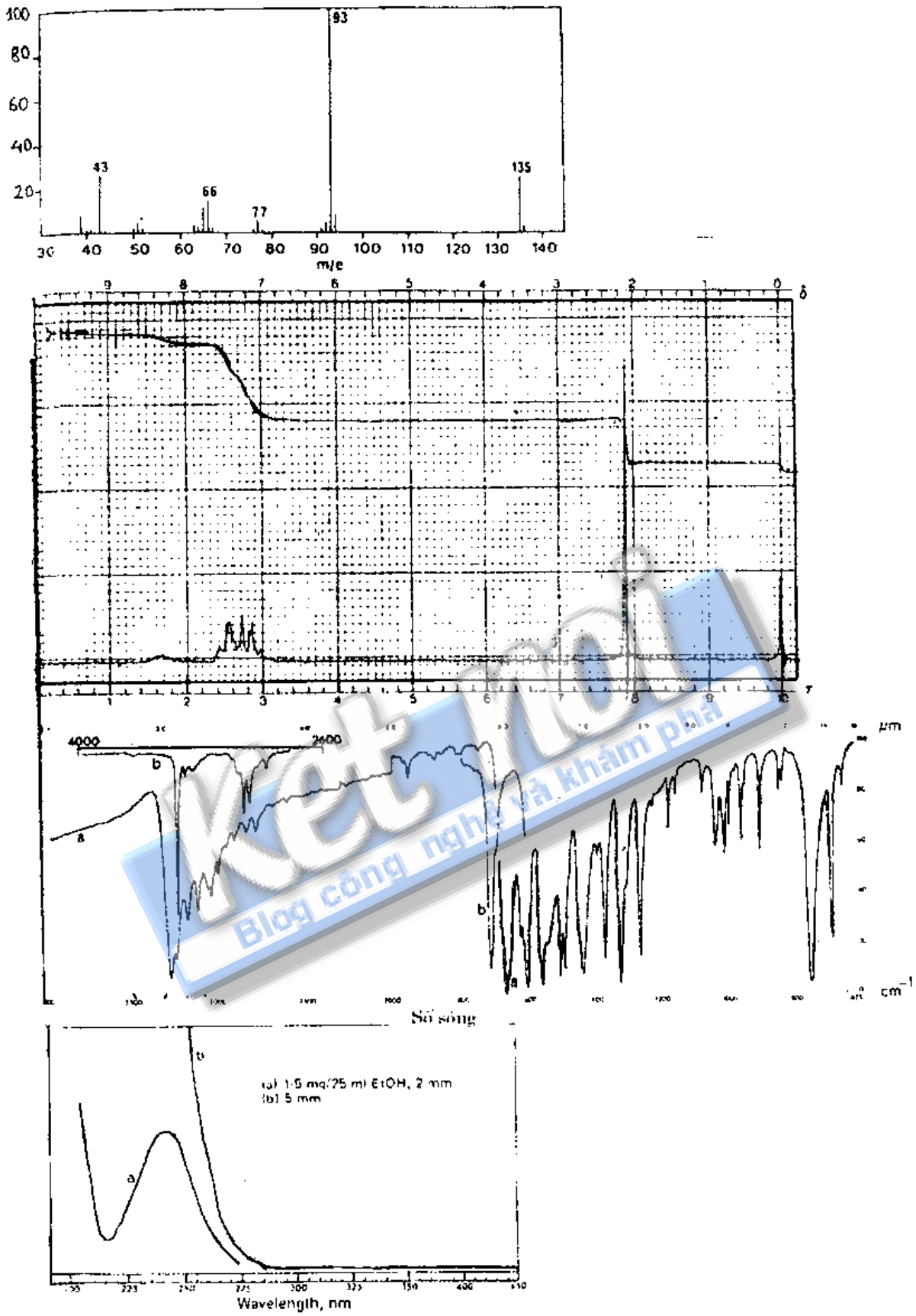


***Phổ KL:***






https://tieulun.hopto.org




*Hình 8.4*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 5:**

Hợp chất có công thức cộng $C_8H_{13}NOBr$, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và $^{13}C$ và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.5 a,b,c.

***Bài giải:***

Dựa vào các dữ kiện phổ:

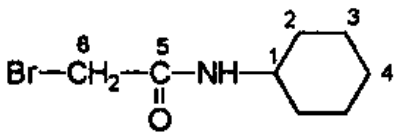
***Phổ IR:***

| | |
|---|---|
| 3400 $cm^{-1}$ | $\nu_{N-H}$ |
| 1670 $cm^{-1}$ | $\nu_{-CONH-}$ (amit thế) |
| 1530 $cm^{-1}$ | |
| 700 $cm^{-1}$ | $\nu_{C-Br}$ |

***Phổ $^1$H-NMR:***

| | |
|---|---|
| 3,85 ppm | $\delta_{CH2}$ |
| 6,40 ppm | $\delta_{NH}$ |
| 1-2 ppm | $\delta_{vòng\ no}$ |

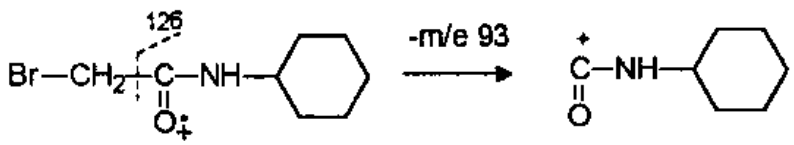
Công thức dự kiến:




***Phổ $^{13}$C-NMR:***

| | | | |
|---|---|---|---|
| 165,4 | $C^5$ | 49,1 | $C^6$ |
| 32,6 | $C^2$ | 2,4 | $C^1$ |
| 25,6 | $C^4$ | 24,9 | $C^3$ |

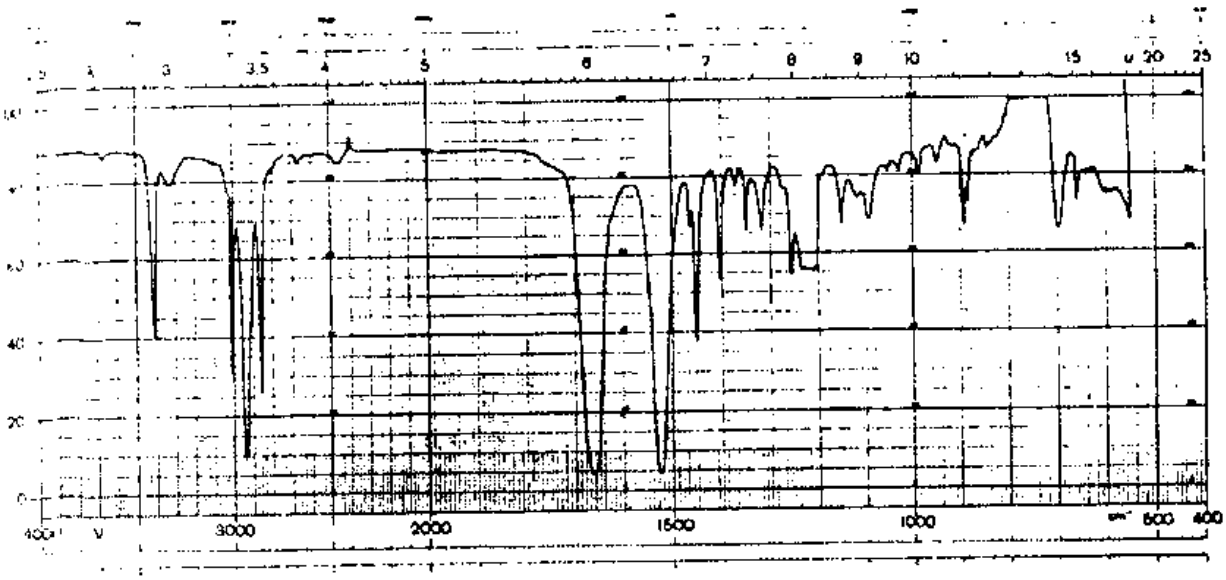
***Phổ MS:***




M˙219 m/e 126



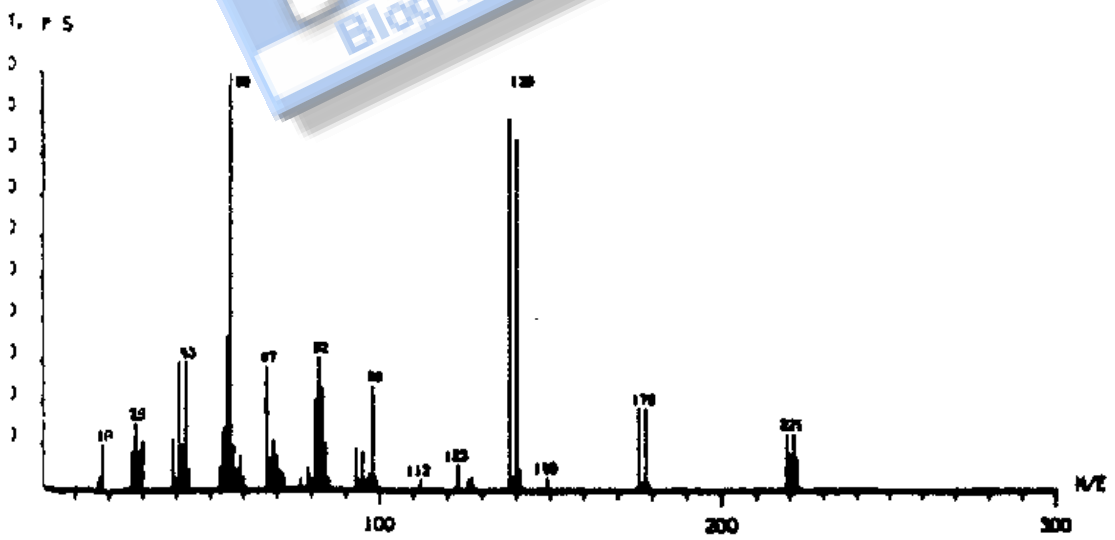
https://tieulun.hopto.org



IR: Perkin-Elmer Modell 125
in Chloroform: $CHCl_3$

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M

| T* | $m_1$ ⟶ | $m_2$ + | ( $m_1 - m_2$ ) |
|---|---|---|---|
| 87 | 219 | 138 | 81 |
| 68,8 | 98 | 82 | 16 |
| 54 | 82 | 67 | 15 |
| 47,2 | 95 | 67 | 28 |
| 35,5 | 83 | 55 | 28 |




*Hình 8.5 a*

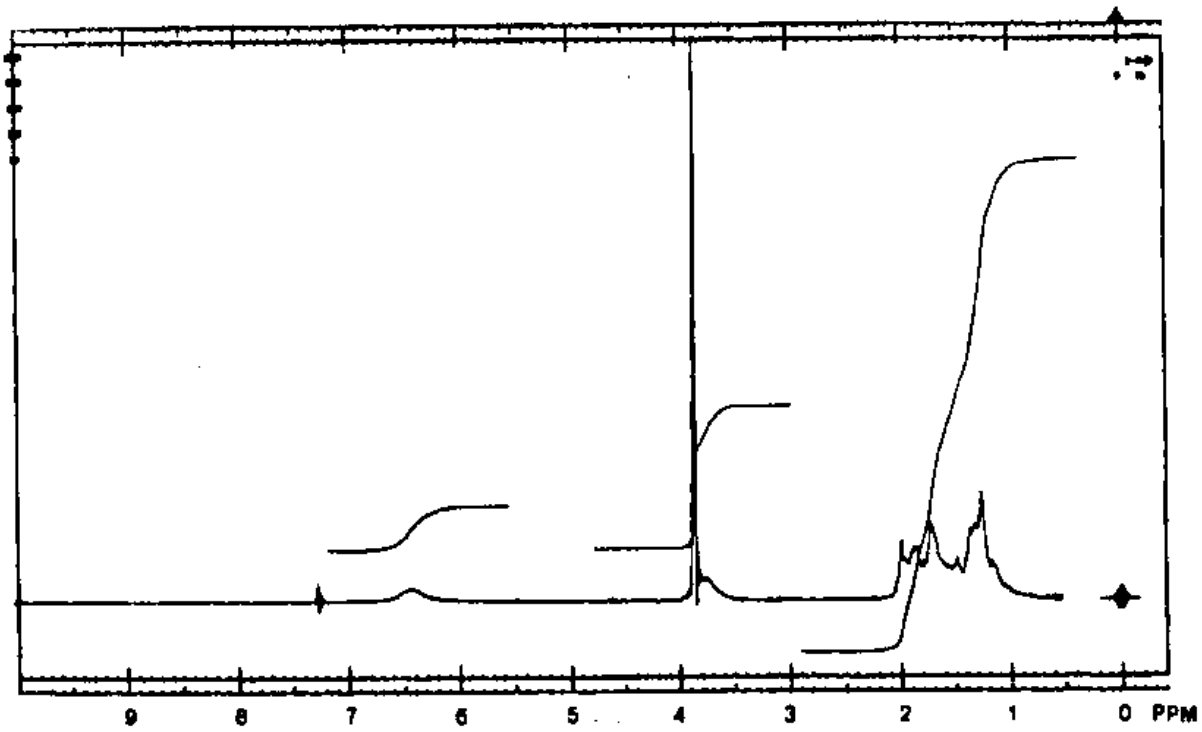
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^1$H-NMR: Varian Modell HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Chi trong $CDCl_3$

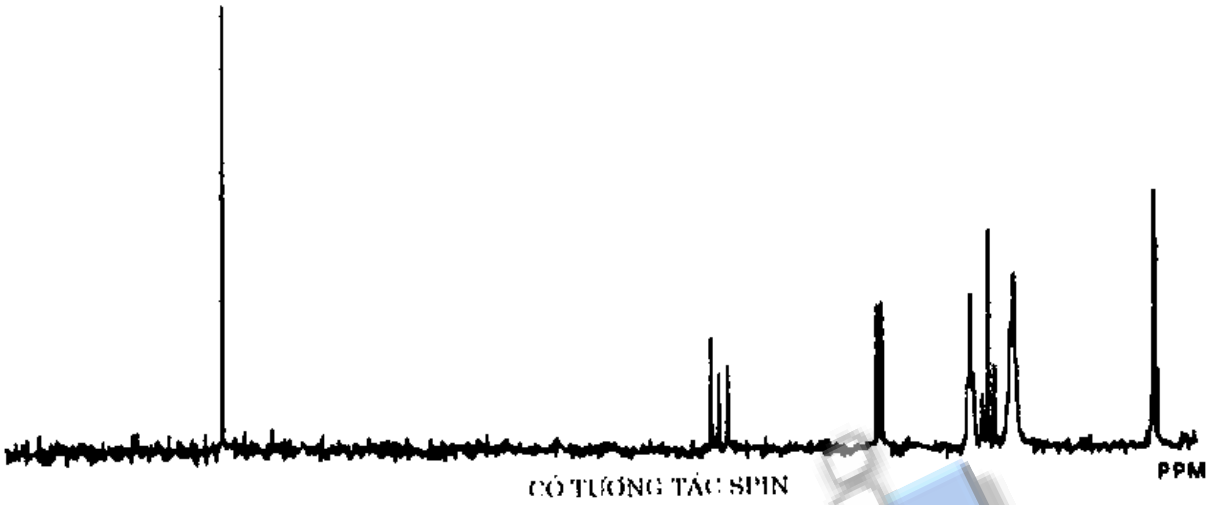



*Hình 8.5 b*

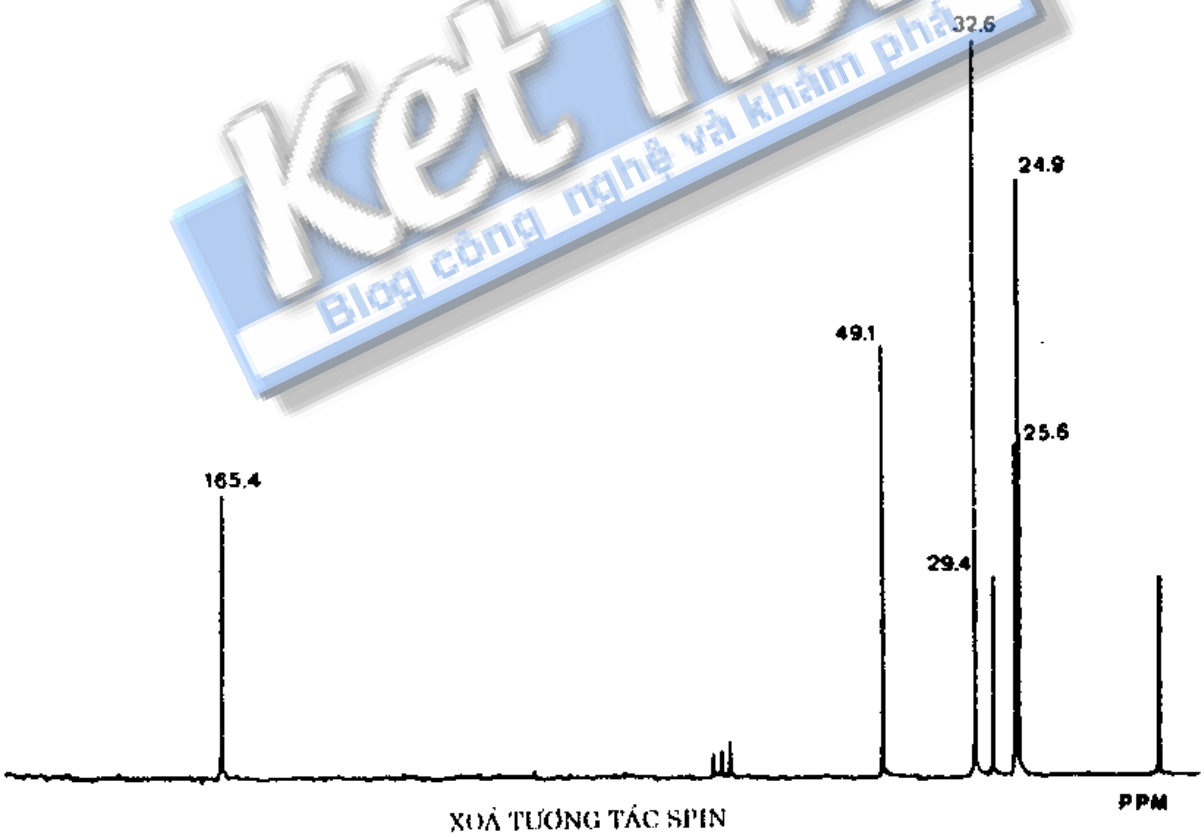


https://tieulun.hopto.org

$^{13}$C-NMR: Bruker Spectrospin
Modell HFX-90
Ghi trong $CDCl_3$




CÓ TƯƠNG TÁC SPIN




XOÁ TƯƠNG TÁC SPIN

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

***Hình 8.5 c***


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Ví dụ 6:**

Xác định công thức cấu tạo của hợp chất có công thức cộng $C_5H_4O_2$ và phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ nhân proton và $^{13}C$ và phổ khối lượng chỉ ra ở hình 8.6 a,b.

***Bài giải:***

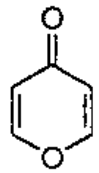
Dựa vào các dữ kiện phổ:

***Phổ IR:*** Chỉ ra tần số đặc trưng $\nu_{CH}$ ở 3020 $cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ ở 1680 $cm^{-1}$, $\nu_{C=C}$ ở 1640 $cm^{-1}$, $\nu_{C-O-C}$ ở 1240 $cm^{-1}$, $\delta_{CH}$ ở 920 và 860 $cm^{-1}$.

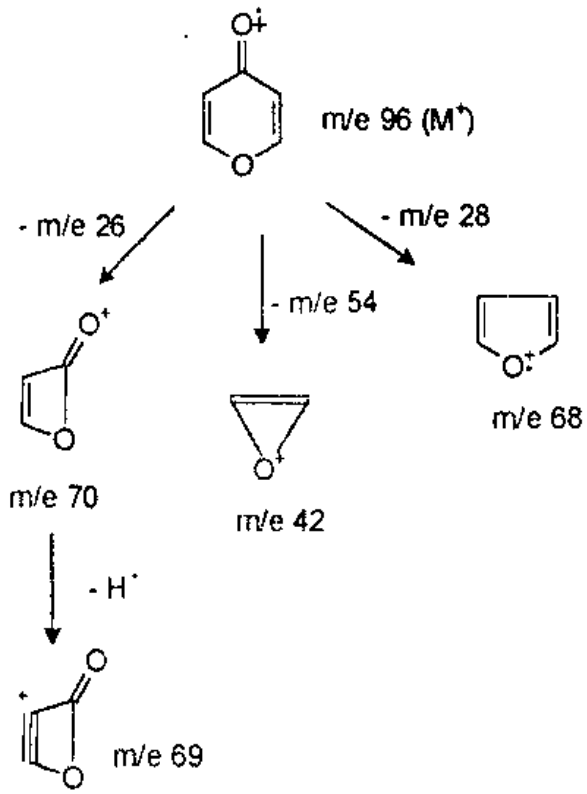
***Phổ $^1$H-NMR:*** Chỉ ra δ=7,8 ppm (duplet) và δ=6,4 ppm (duplet) chứng tỏ hợp chất có chứa hai nối đôi dạng -CH=CH- có vị trí không gian tương tự nhau.

***Phổ $^{13}$C-NMR:*** Có δ=177,8 ppm (singlet) của C=O, δ=156,0 ppm (duplet) và δ=118,0 ppm(duplet) của nối đôi -CH=CH-.

Từ công thức phân tử $C_5H_4O_2$ kết hợp với các dữ kiện trên có thể giả thiết công thức cấu tạo của hợp chất là:



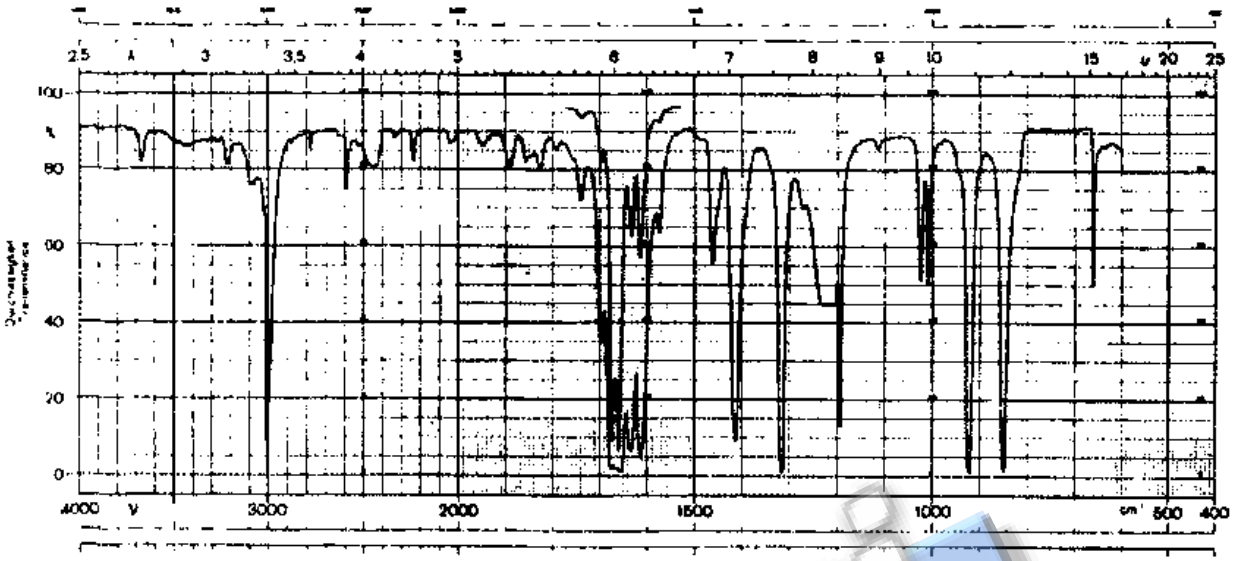
***Phổ MS:***





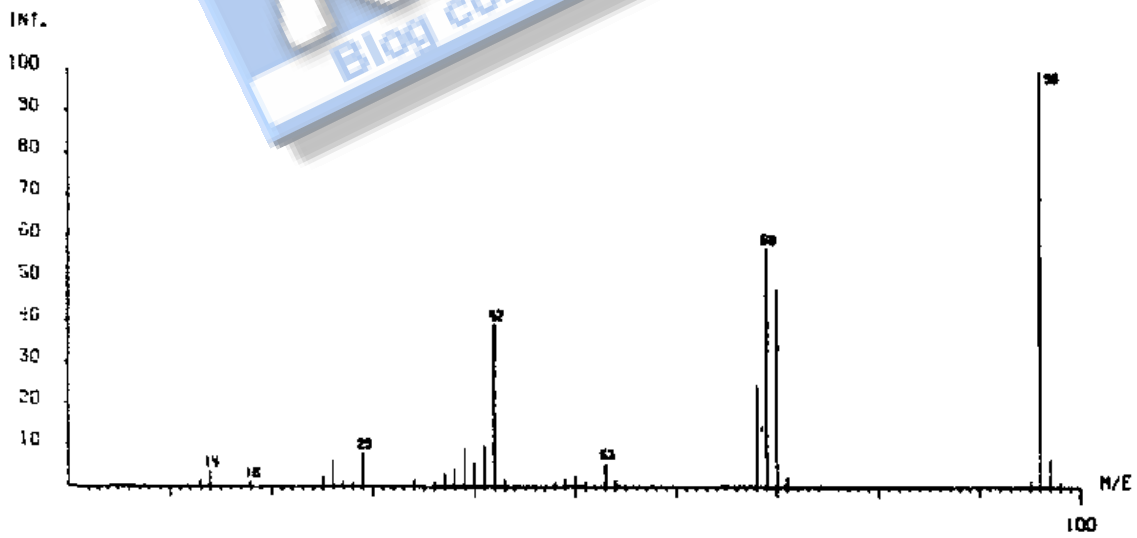

https://tieulun.hopto.org

IR: Perkin-Elmer Modell 125
Ghi trong $CHCl_3$




MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M

| m* | $m_1 \longrightarrow m_2 + (m_1 - m_2)$ | | |
|---|---|---|---|
| 45.1 | 96 | 68 | 28 |

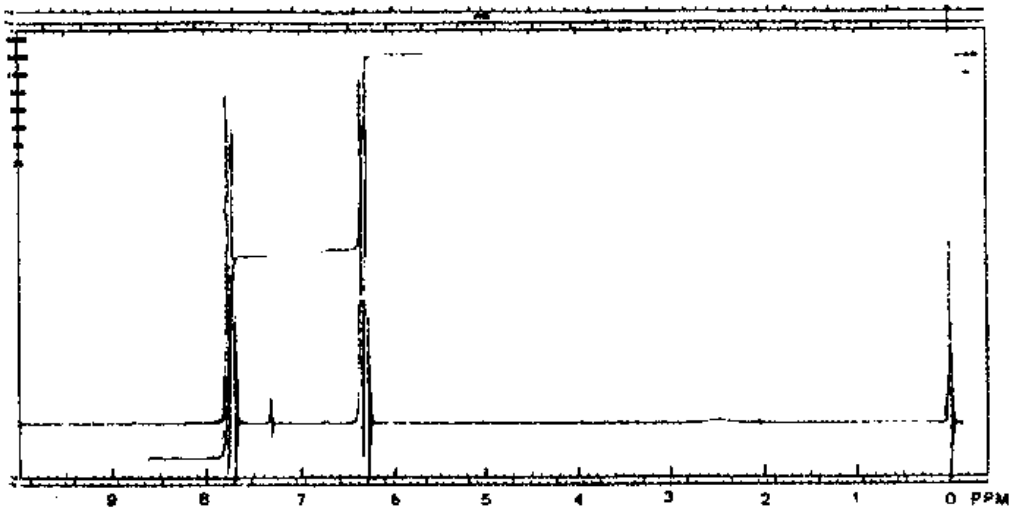



Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

*Hình 8.6 a*

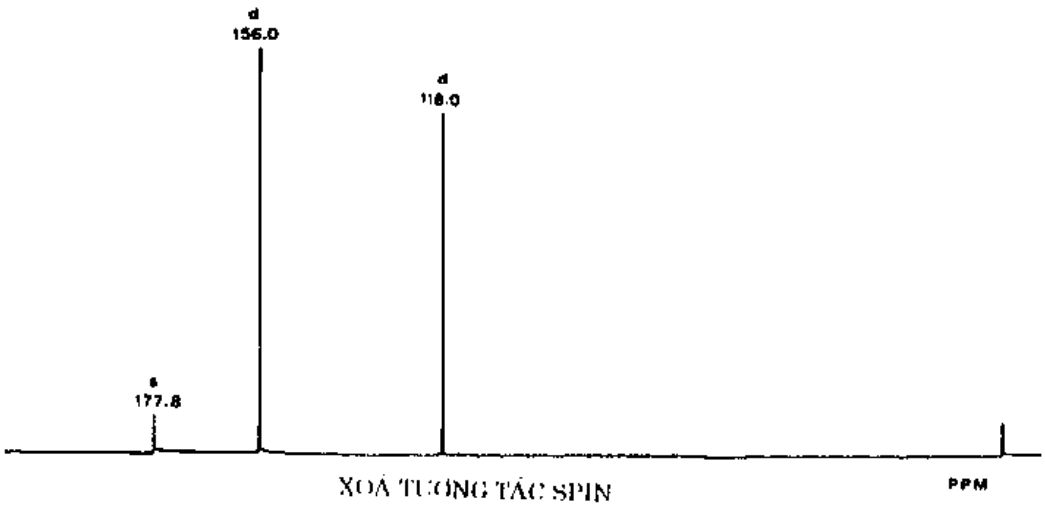

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




$^{1}$H-NMR: Varian Model1 HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Ghi trong $CDCl_3$

$^{13}$C-NMR: Varian Model1 XL-100
Ghi trong $CDCl_3$




*Hình 8.6 b*

**Ví dụ 7:**

Xác định công thức cấu tạo của hợp chất có công thức cộng $C_{11}H_{14}O$, phổ cộng hưởng từ nhân proton, $^{13}$C, H,H-COSY và 2D-J chỉ ra ở hình 8.7.

***Bài giải:***

***Phổ $^{1}$H-NMR:*** Chỉ ra $\delta_a$=0,9 ppm (3H), $\delta_b$=6,4 ppm (2H), $\delta_c$=1,7 ppm (2H), $\delta_d$=4,3 ppm (2H), $\delta_e$=7,3 ppm (2H), $\delta_f$=7,4 ppm (2H) và $\delta_g$=8,0 ppm (2H).



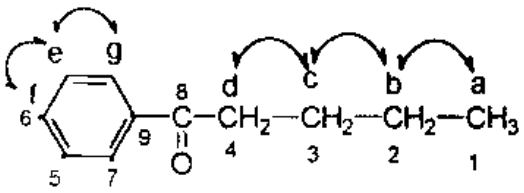
https://tieulun.hopto.org

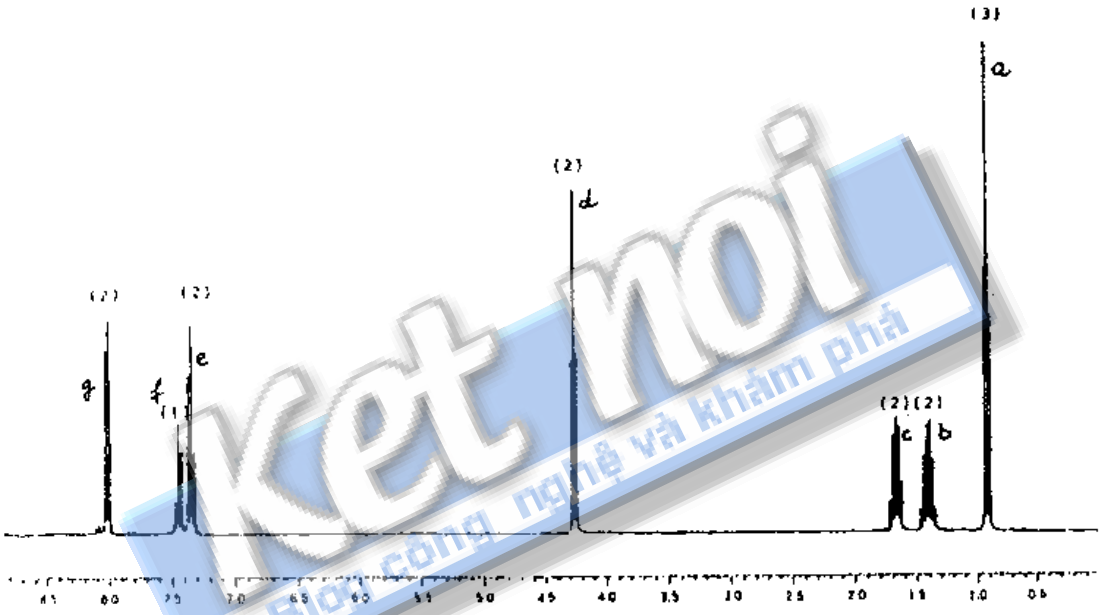
***Phổ $^{13}C$-NMR:*** Có $\delta_{C1}$=13 ppm, $\delta_{C2}$=20 ppm, $\delta_{C3}$=30 ppm, $\delta_{C4}$=64 ppm, $\delta_{C5}$=123 ppm, $\delta_{C6}$=130 ppm, $\delta_{C7}$=132 ppm và $\delta_{C8}$=166 ppm, $\delta_{C9}$=131 ppm.

***Phổ H,H-COSY:*** Chỉ ra các nhóm tương tác với nhau: a-b, b-c, c-d, e-f và e-g.

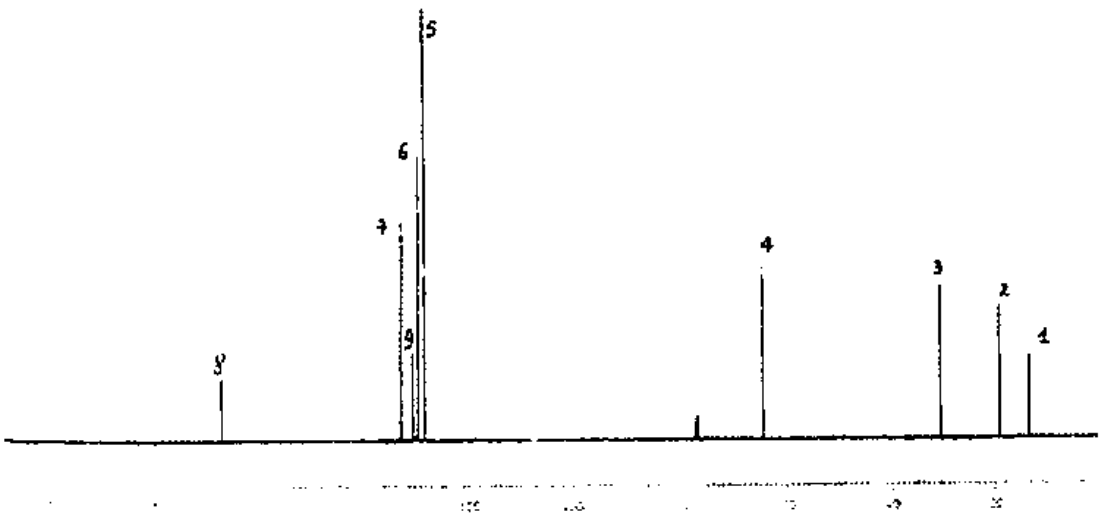
***Phổ HOM 2D-J:*** Chỉ ra sự tương tác (hằng số J) của các nhóm proton.

Từ công thức phân tử $C_5H_4O_2$ kết hợp với các dữ kiện trên có thể giả thiết công thức cấu tạo của hợp chất là:



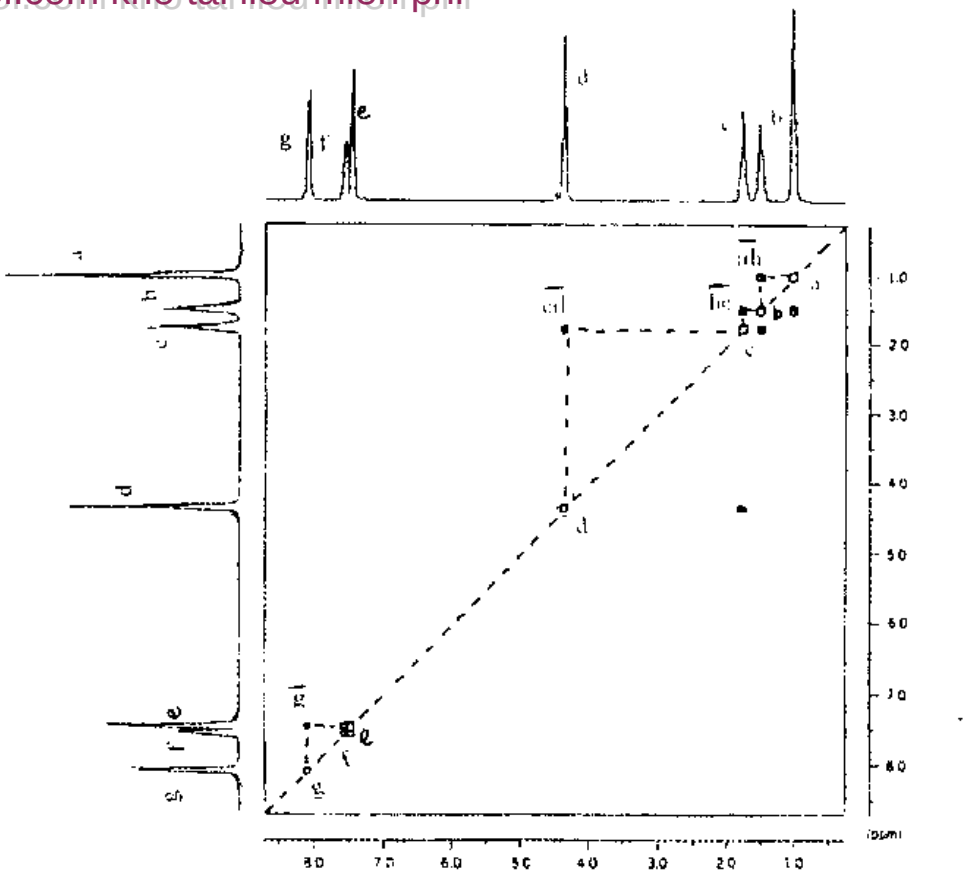

PHỔ CÓ TƯƠNG TÁC SPIN

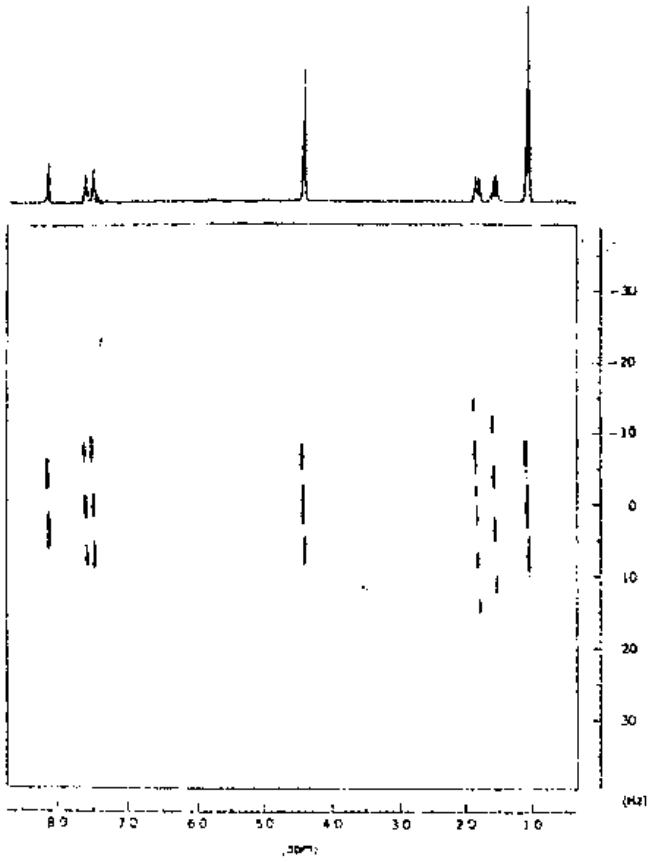



Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi





*Hình 8.7 b,c*



https://tieulun.hopto.org

# *Chương 9*

# BÀI TẬP

**Bài tập 1:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H, O có khối lượng M=58 và phổ chỉ ra ở hình 9.1.

**Bài tập 2:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H và O, có khối lượng M=100 và phổ chỉ ra ở hình 9.2.

**Bài tập 3:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H và O, có khối lượng M=176 và phổ chỉ ra ở hình 9.3.

**Bài tập 4:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H va O, có phổ chỉ ra ở hình 9.4a,b.

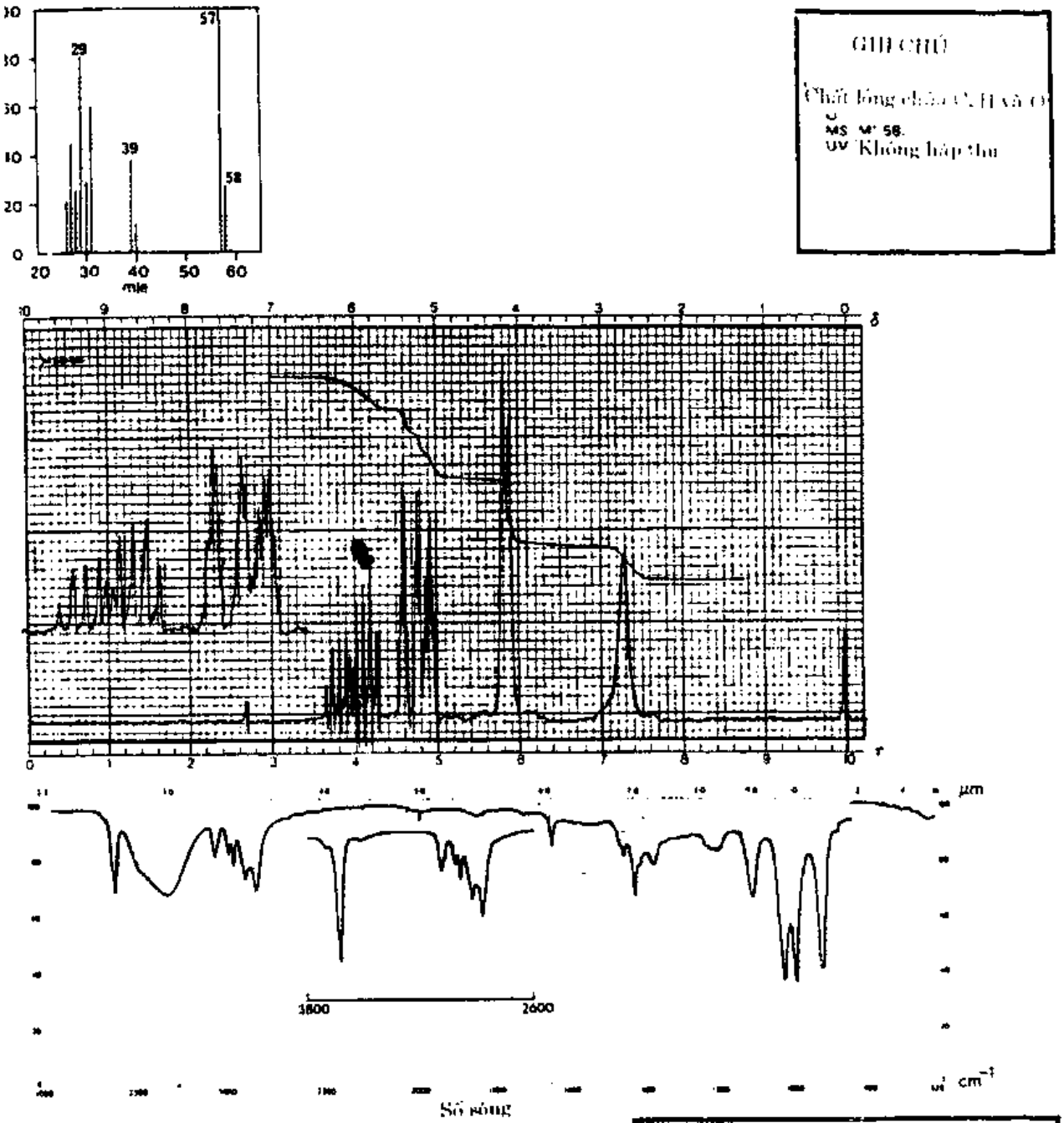
**Bài tập 5:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H, O và halogen có phổ chỉ ra ở hình 9.5a. b.

Kết nối
Diễn đàn công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

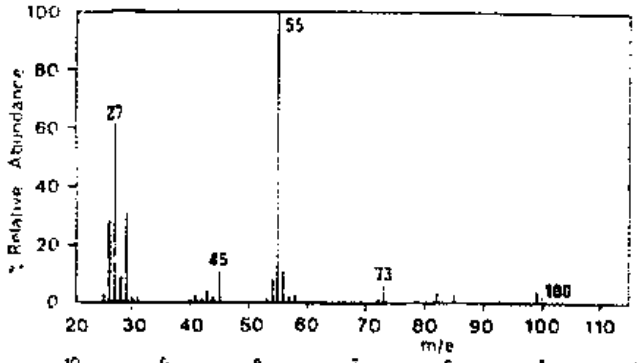
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




***Hình 9.1***



https://tieulun.hopto.org



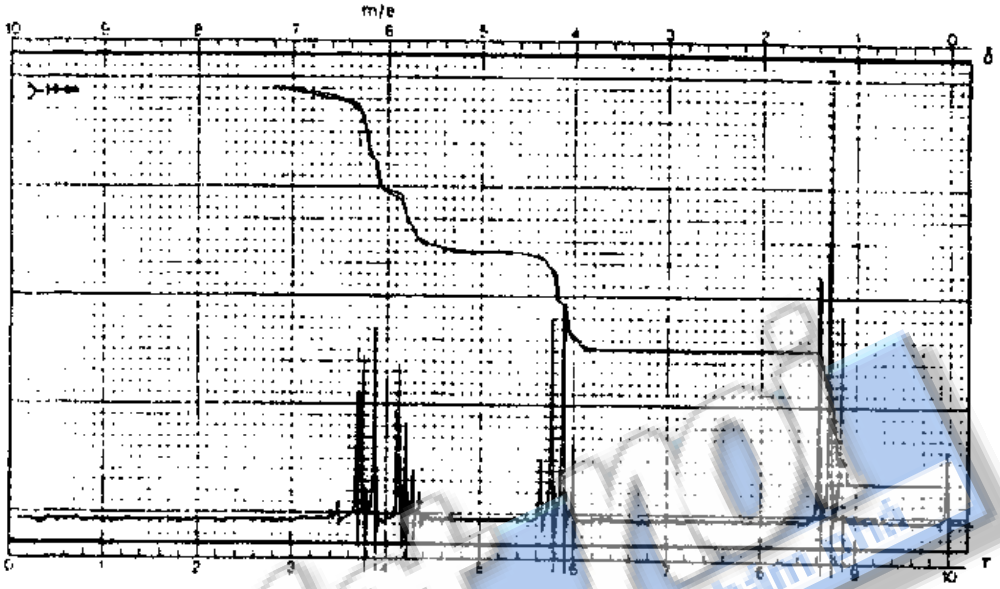

GHI CHÚ

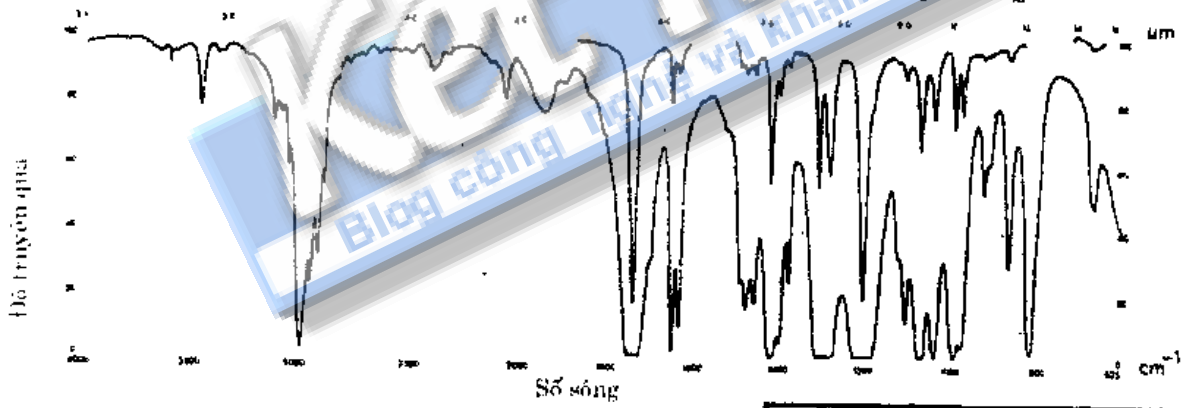
Chất lỏng dễ bay hơi hỏa nhựa chứa C, H và O

MS M⁺ 100·0574

UV

$\lambda_{max}$ 210 nm (ε = 100




ĐIỀU KIỆN GHI

IR (a) Màng lỏng, 0.025mm
(b) 1800–1600 cm⁻¹, 1500–850 cm⁻¹, 725–625 cm⁻¹, 2·3 mg/ml $CCl_4$, 0·5 mm.

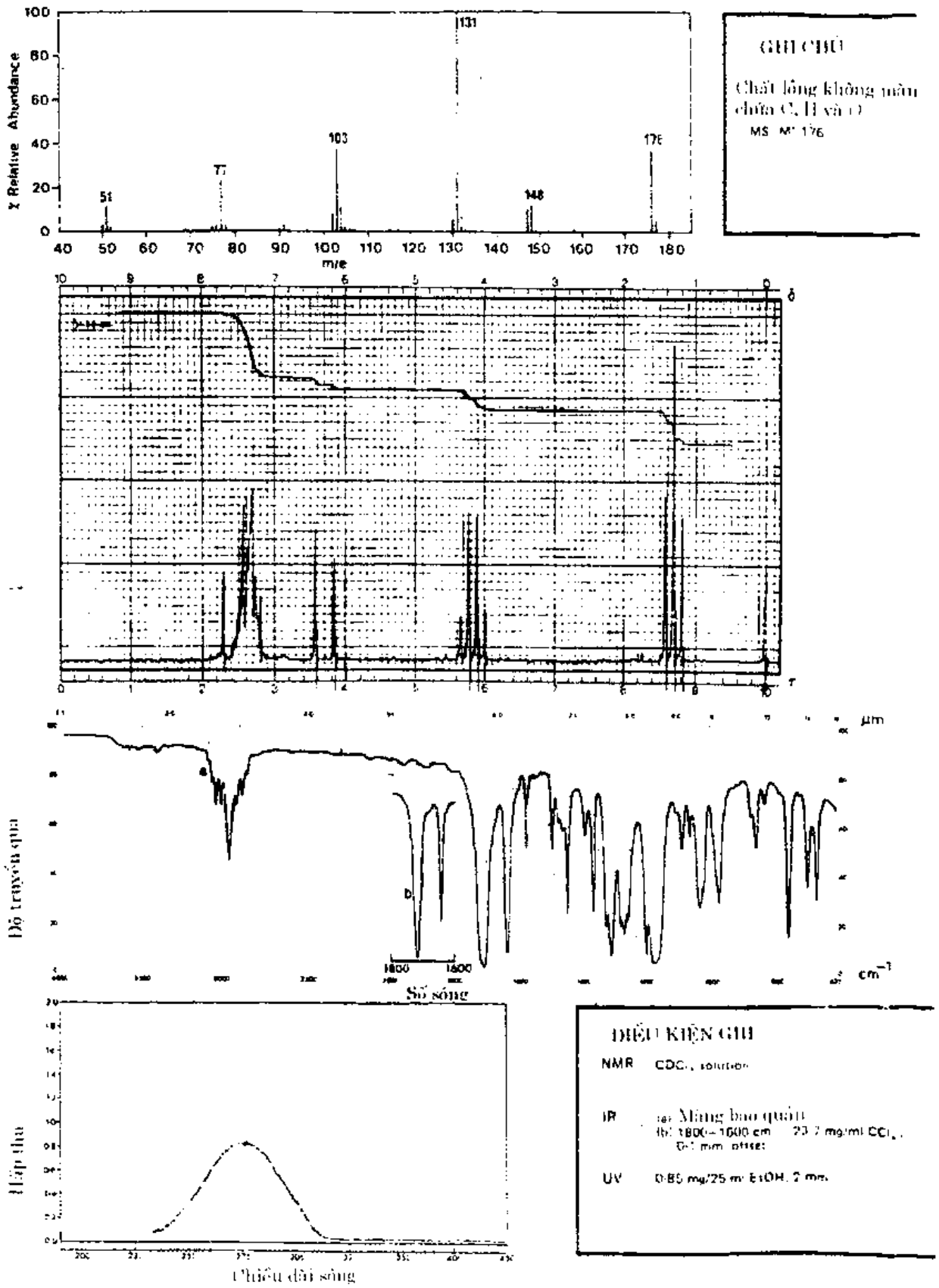
***Hình 9.2***

Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

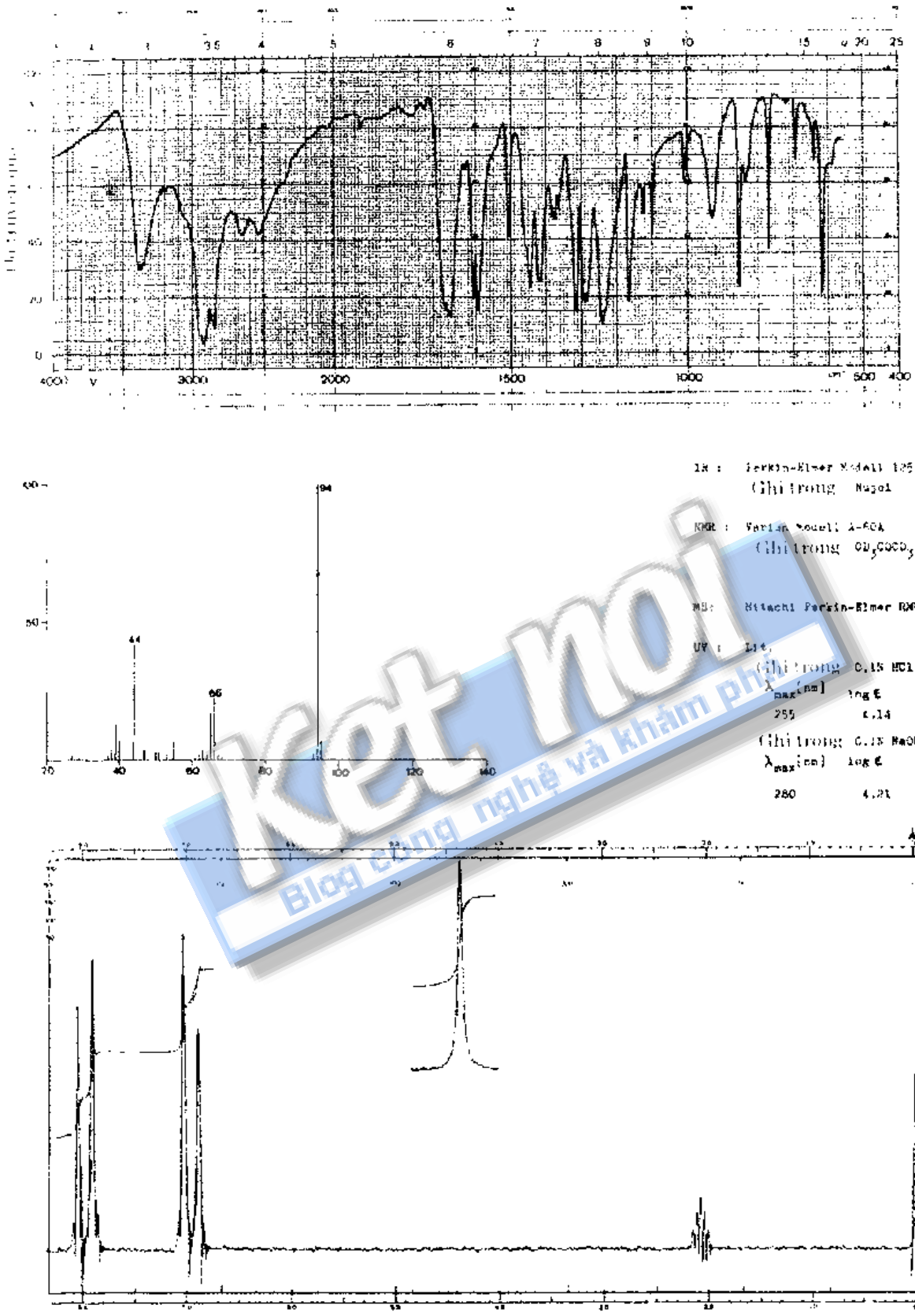
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 9.3*



https://tieulun.hopto.org

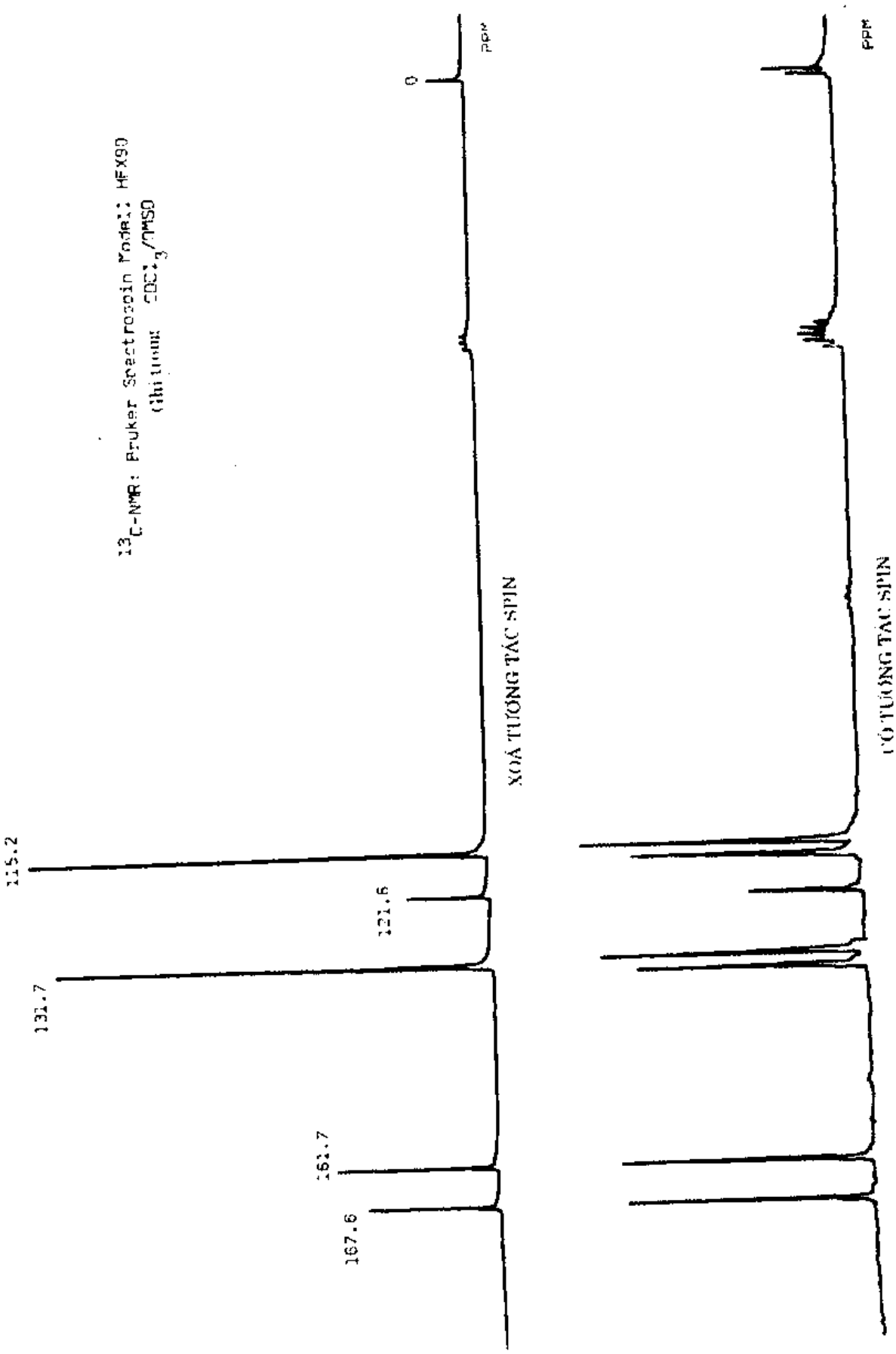



*Hình 9.4 a*

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

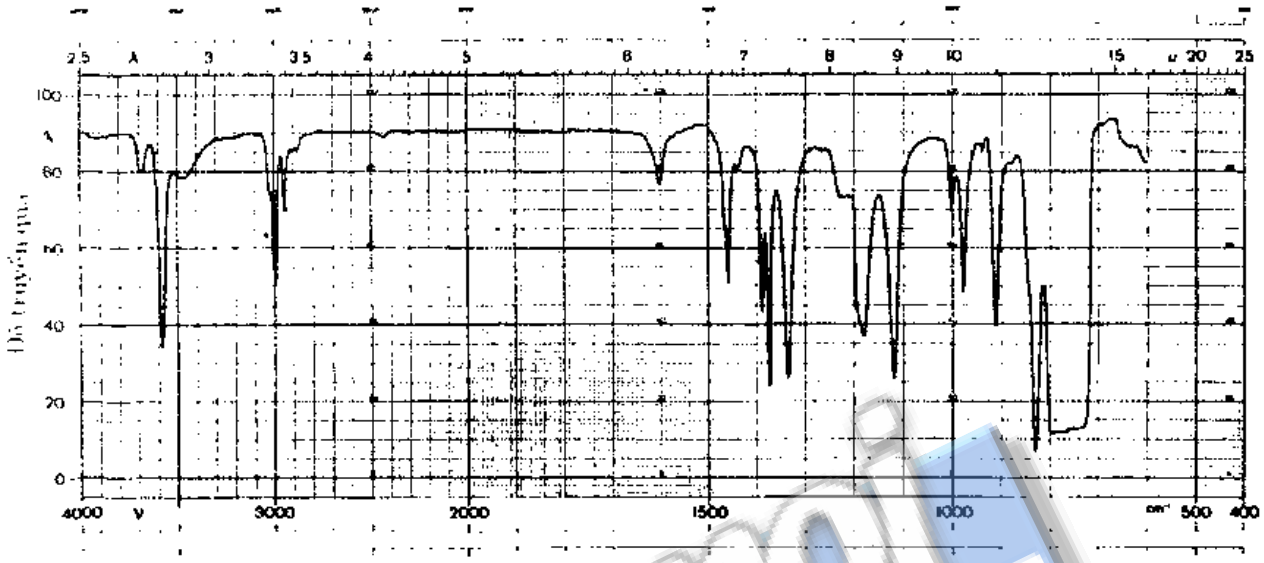



*Hình 9.4 b*

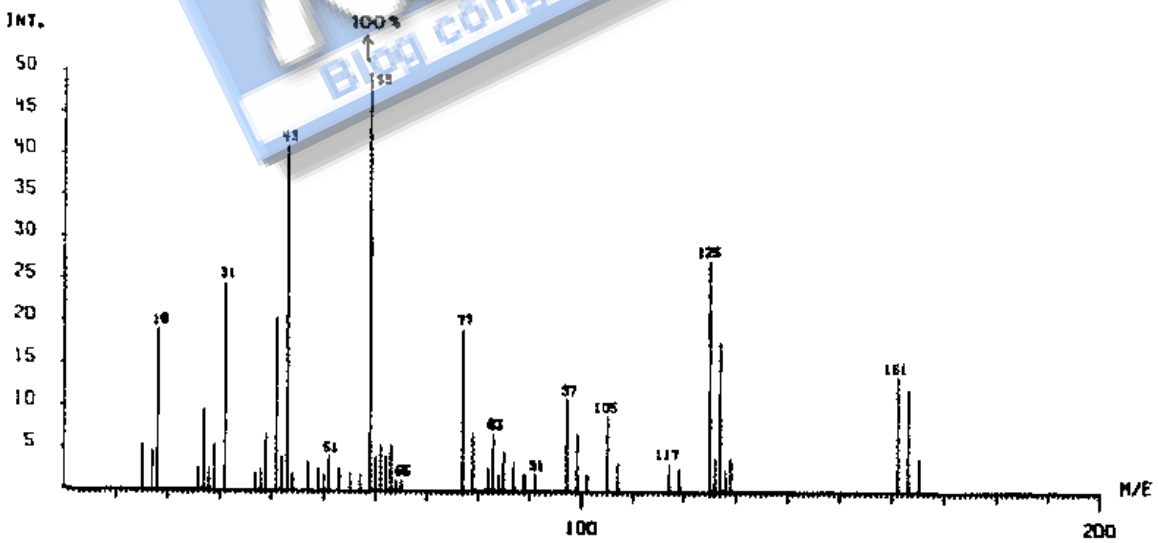


https://tieulun.hopto.org

IR: Perkin-Elmer Modell 125
Chi trong $CHCl_3$




MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M



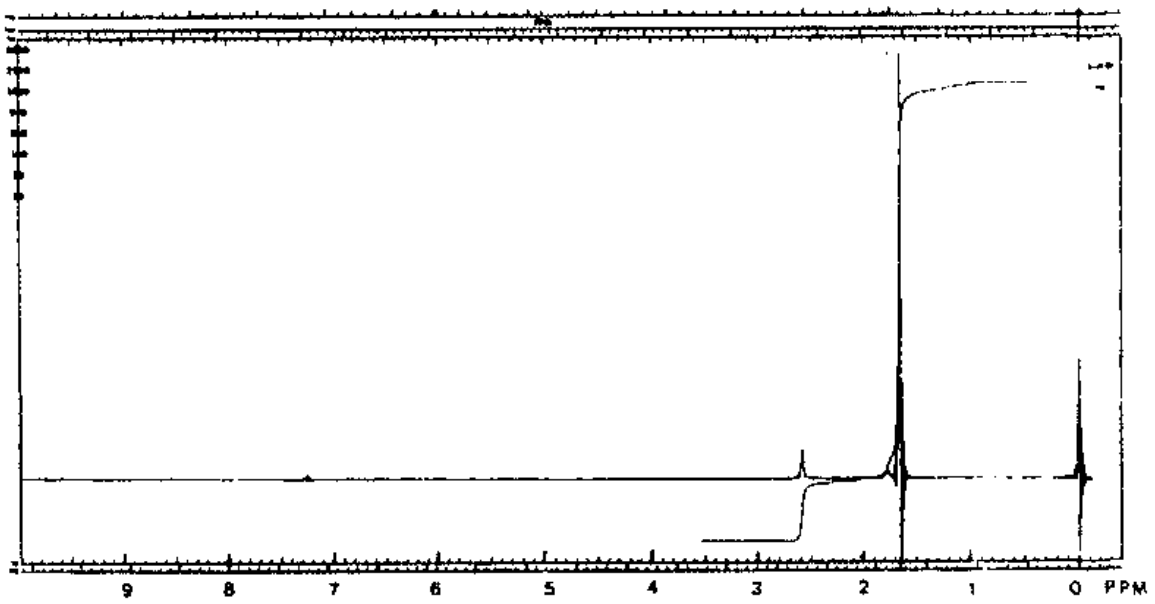

*Hình 9.5 a*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá

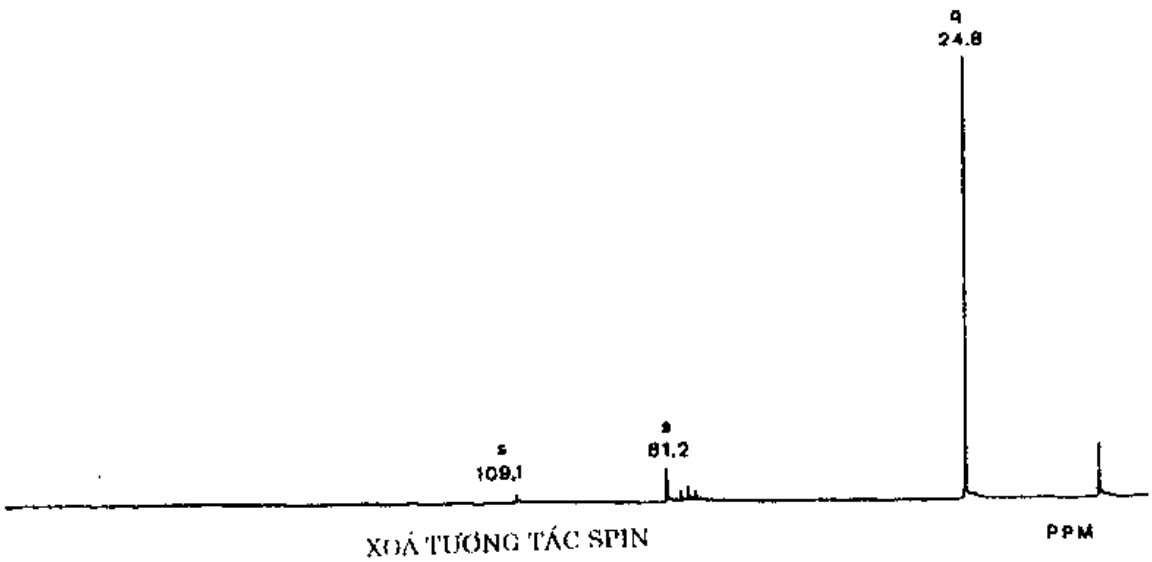

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^1$H-NMR:Varian Modell HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Chi trong $CDCl_3$




$^{13}$C-NMR: Varian Modell XL-100
Chi trong $CDCl_3$




XOÁ TƯƠNG TÁC SPIN

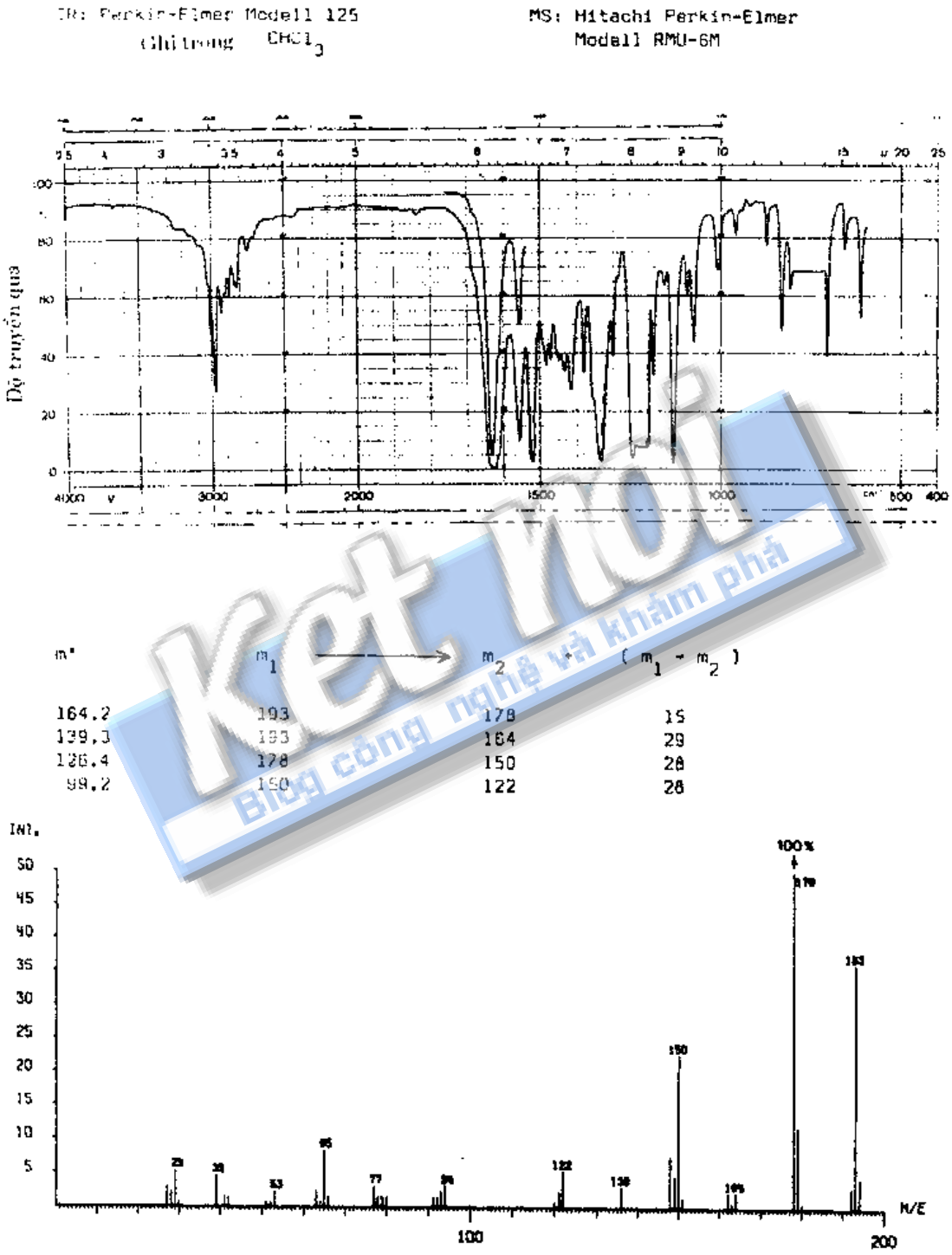
***Hình 9.5 b***



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 6:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H và O có phổ chỉ ra ở hình 9.6 a, b, c.

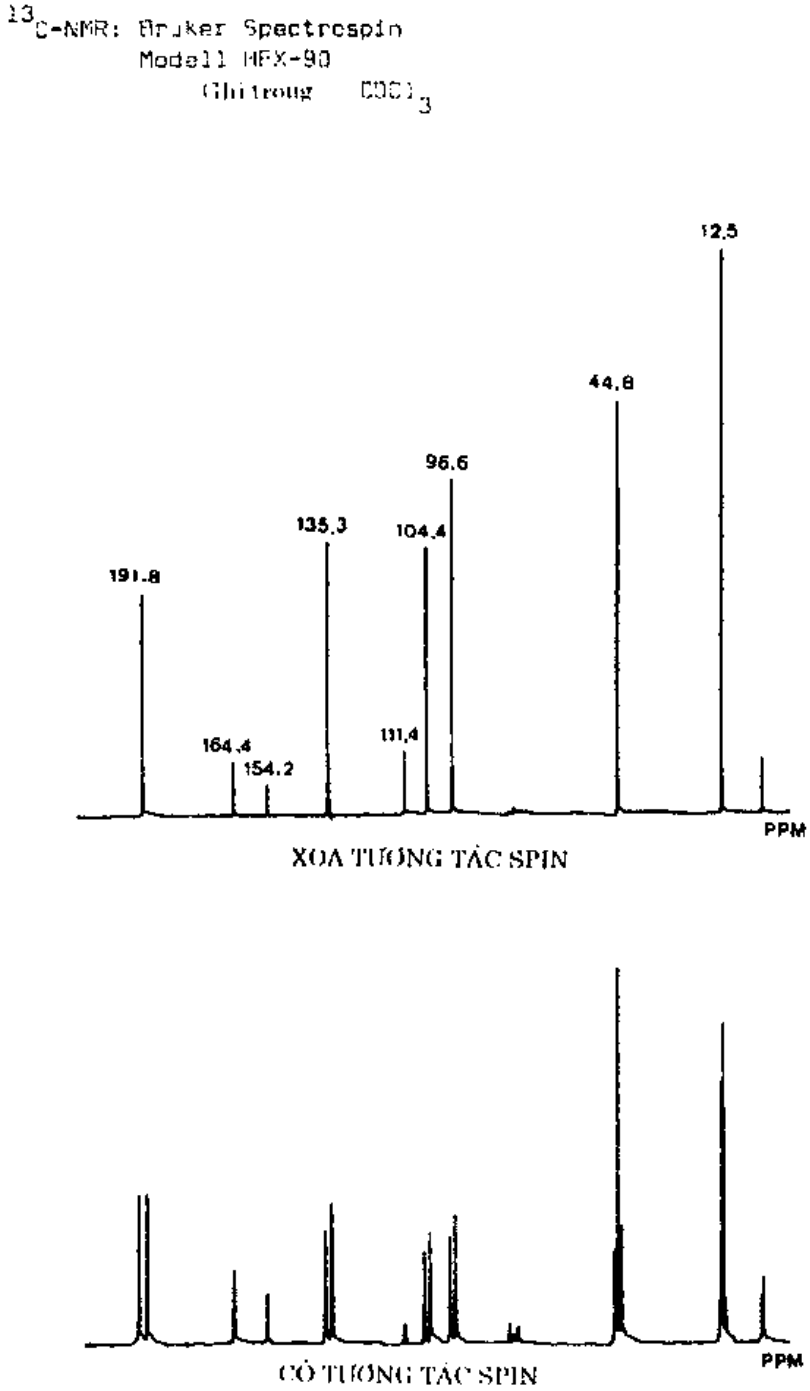



***Hình 9.6 a***

Ket Noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

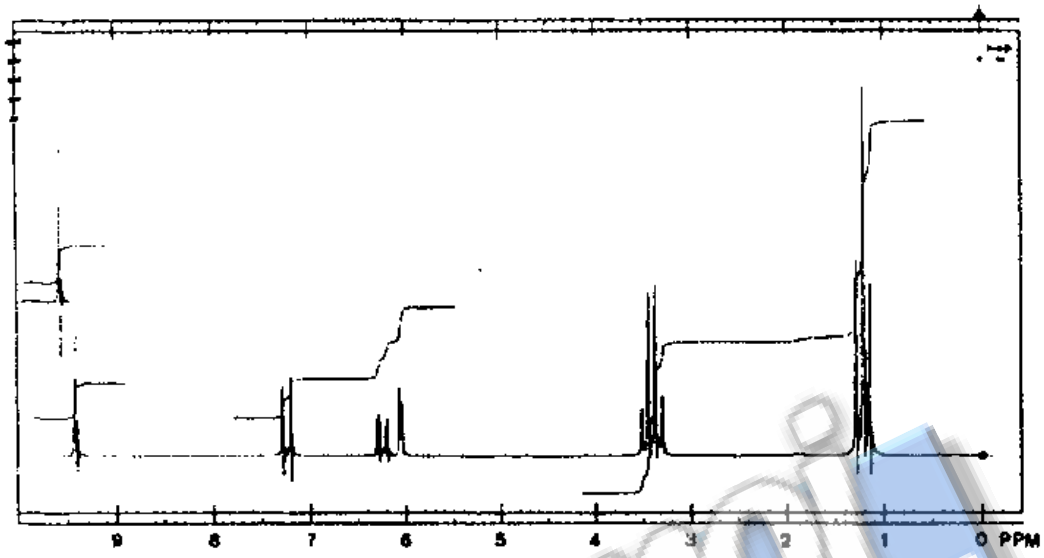


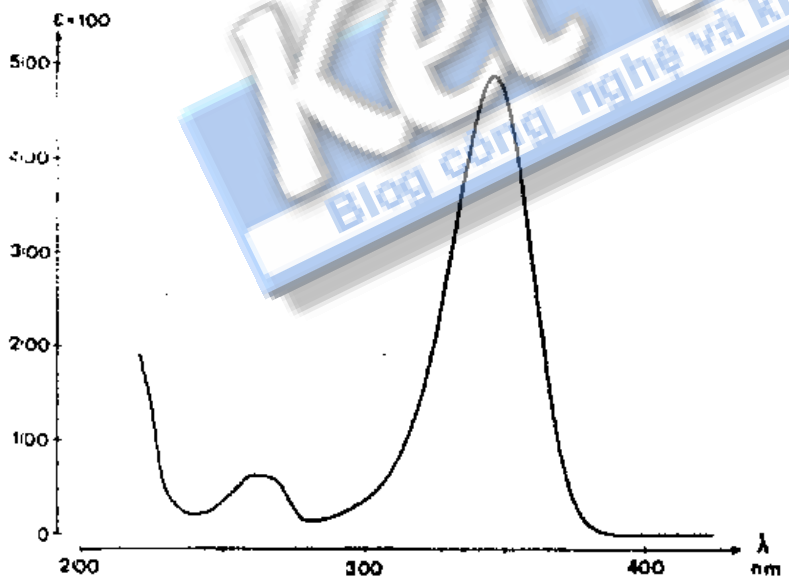

*Hình 9.6 b*



https://tieulun.hopto.org

$^{1}$H-NMR: Varian Modell HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Sweep Offset: 200 Hz
Ghi trong $CDCl_3$




UV: Cary Modell 14
Ghi trong EtOH

*Hình 9.6 c*

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 7:**

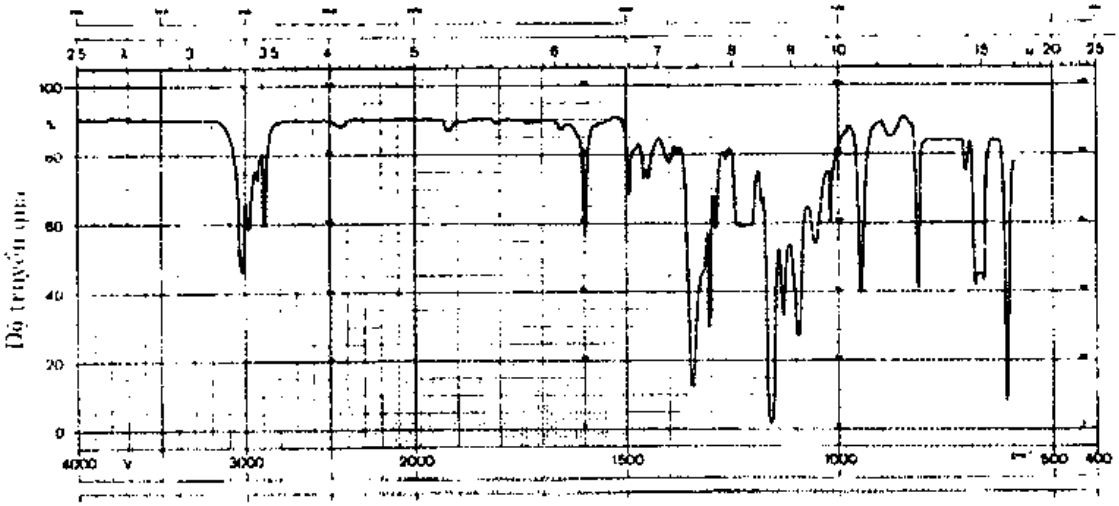
Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H, N và S, có khối lượng M=211 và phổ chỉ ra ở hình 9.7a,b.

UV: Perkin Elmer Model 555
Chi trong $C_2H_5OH$

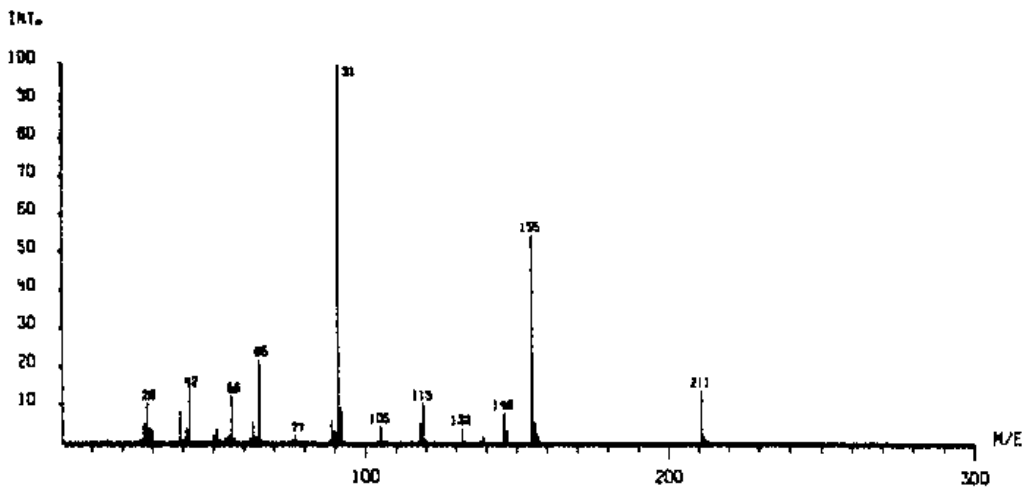
| | |
|---|---|
| 228 | 12600 |
| 260 | 710 |
| 266 | 600 |
| 272 | 150 |

IR: Perkin-Elmer Model 125
Chi trong $CHCl_3$

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Model RMU-6M



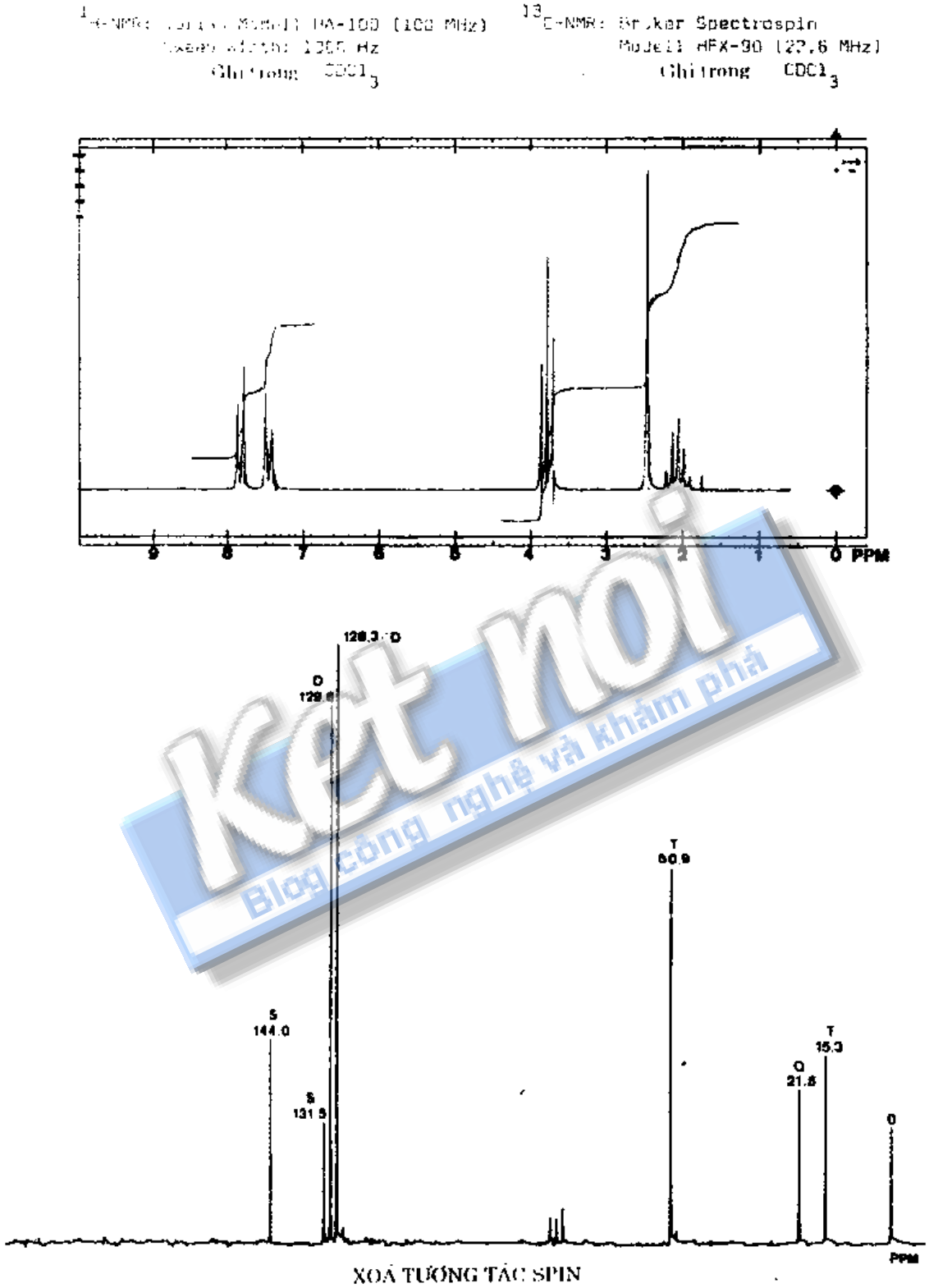

| $m^*$ | $m_1 \longrightarrow m_2$ | | $(m_1 - m_2)$ | $m^*$ | $m_1 \longrightarrow m_2$ | | $(m_1 - m_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 102.4 | 211 | 147 | 64 | 53.4 | 155 | 91 | 64 |
| 101.7 | 211 | 146 | 65 | 46.4 | 91 | 65 | 26 |
| 96.3 | 147 | 119 | 28 | | | | |




*Hình 9.7a*



https://tieulun.hopto.org




*Hình 9.7 b*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

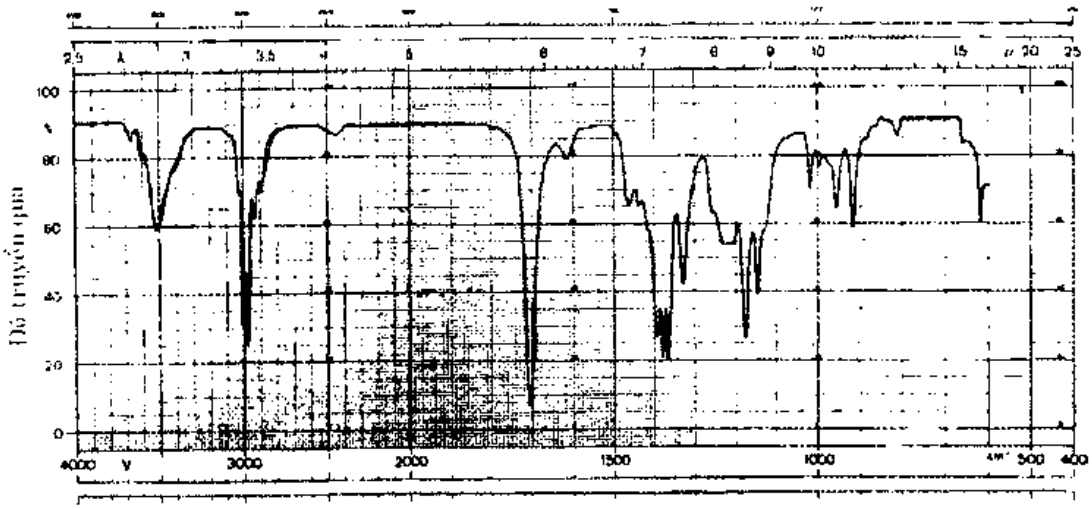
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 8:**

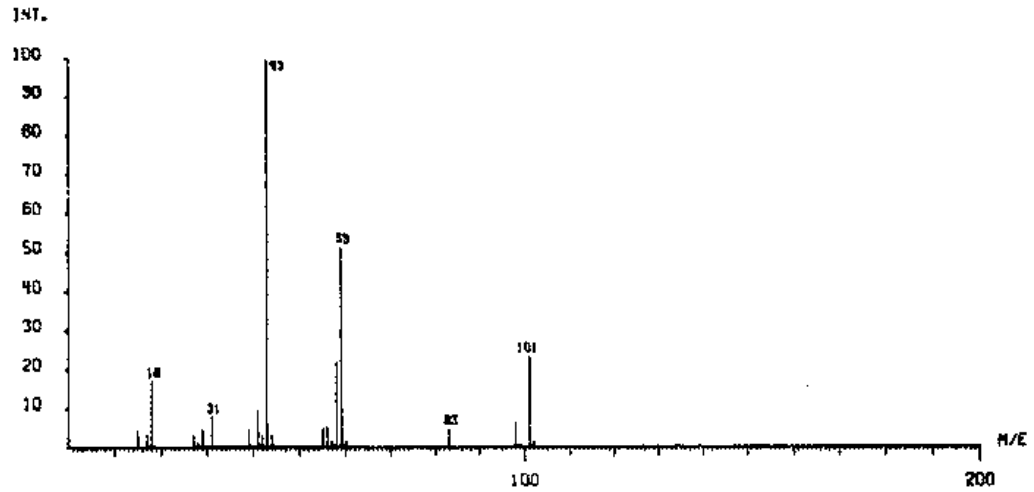
Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H, O, có phổ chỉ ra ở hình 9.8 a, b, c.

IR: Perkin-Elmer Modell 125
Ghi trong $DrCl_3$

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M




| $m^*$ | $m_1$ | $\longrightarrow$ | $m_2$ | $(m_1 - m_2)$ |
|---|---|---|---|---|
| 70.3 | 98 | | 83 | 15 |
| 31.9 | 58 | | 43 | 15 |

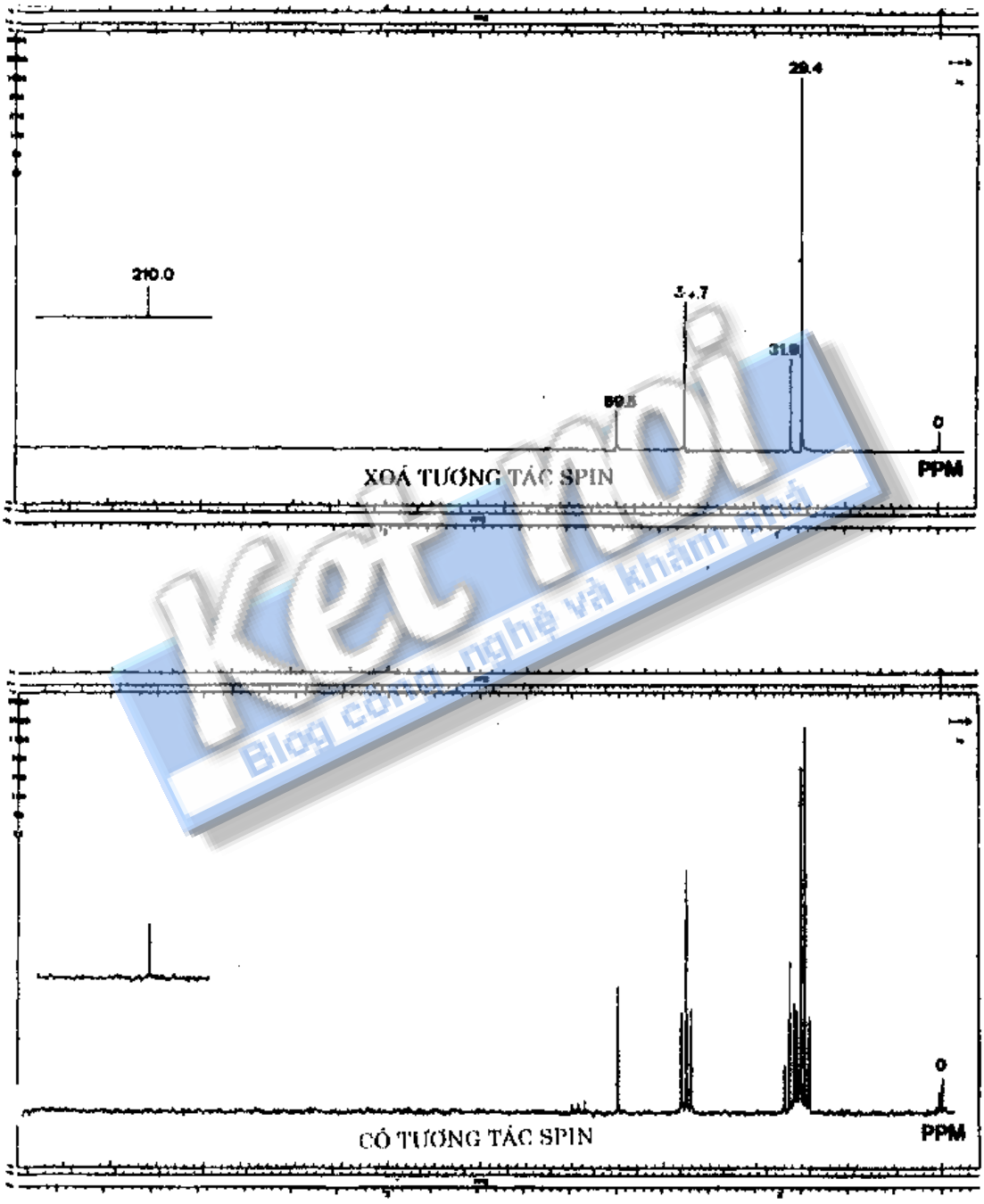



*Hình 9.8 a*



https://tieulun.hopto.org

$^{13}$C-NMR: Varian Model XL-100(25.2 MHz)
Ghi trong $CDCl_3$



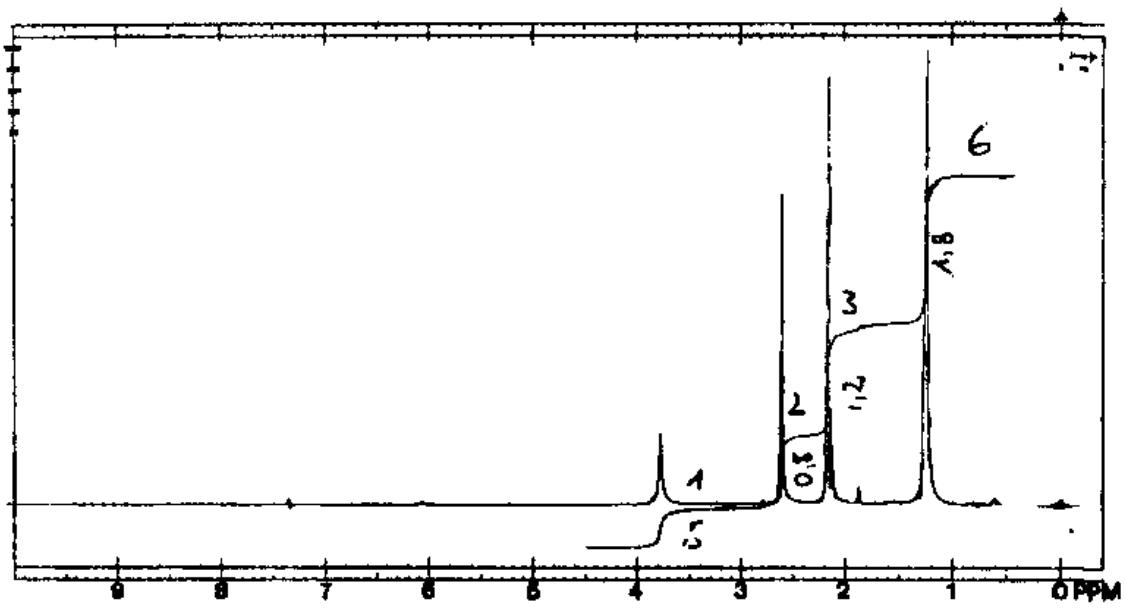

*Hình 9.8 b*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^1$H-NMR: Varian Modell HA-100(100 MHz)
Sweep-Width: 1000 Hz
Ghi trong $CDCl_3$




UV: Không hấp thu ở $\lambda_{max}$ > 220 nm.

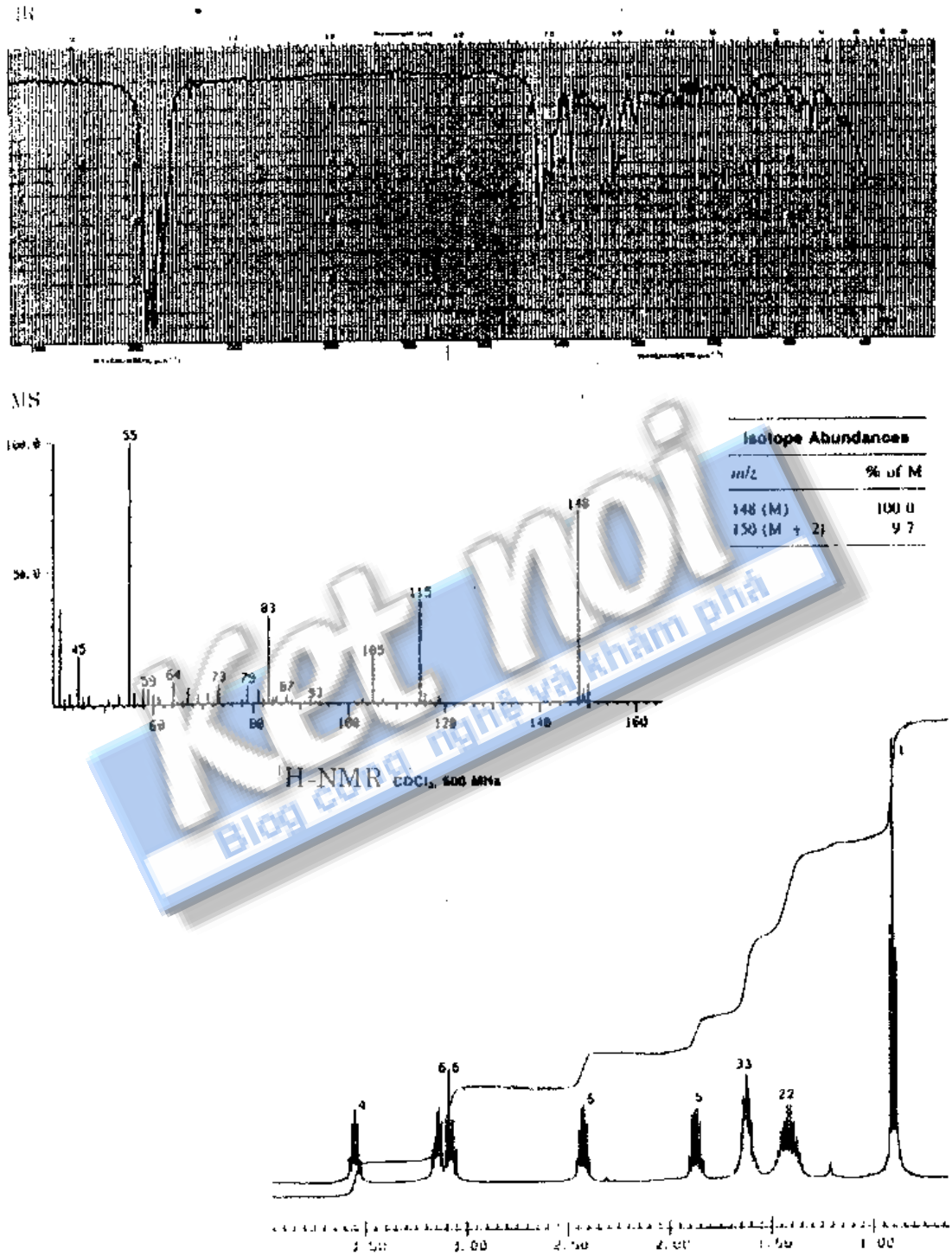
***Hình 9.8 c***



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 9:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C,H và O, có khối lượng M=148 và phổ chỉ ra ở hình 9 9 a,b

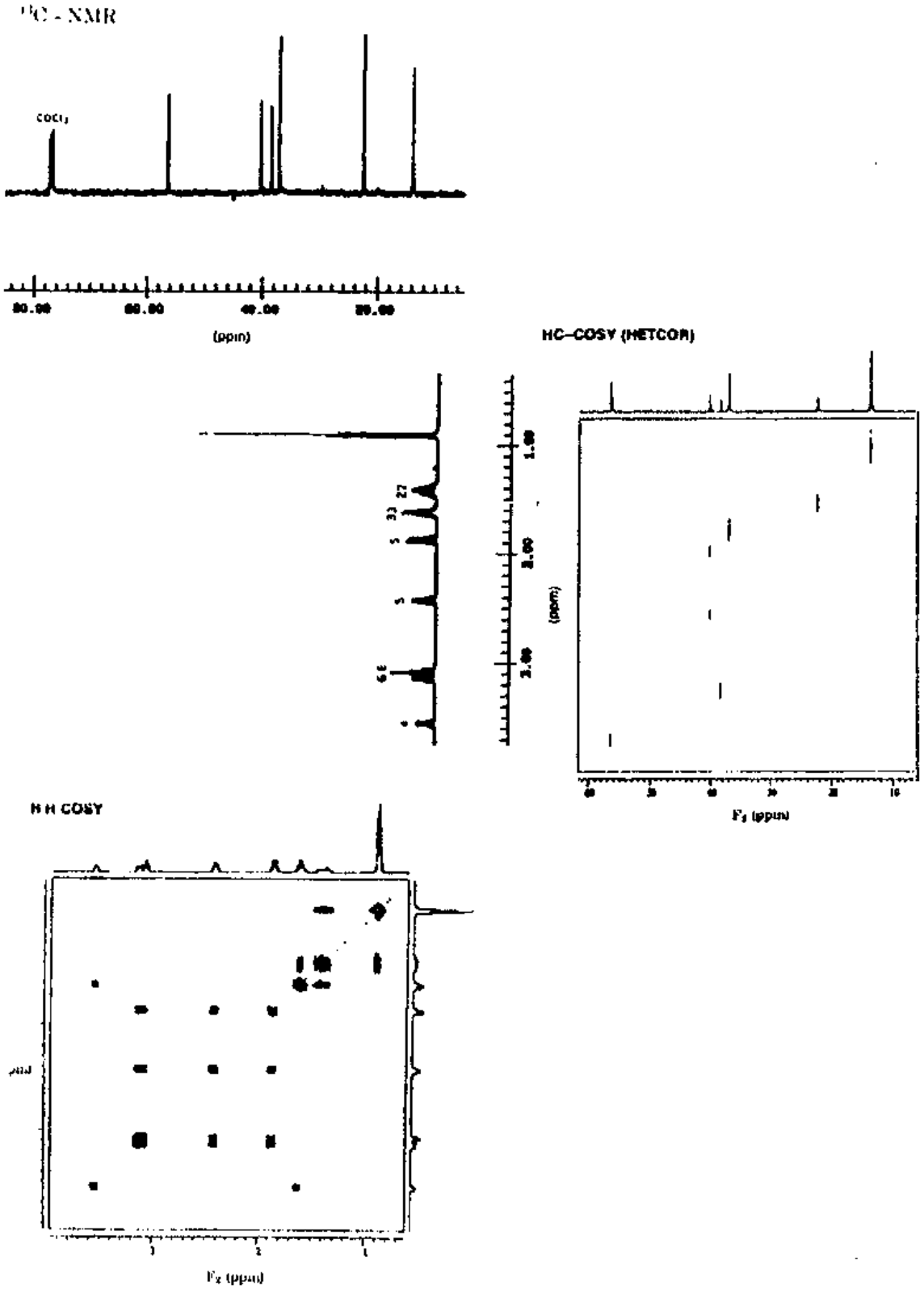



***Hình 9.9 a***

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



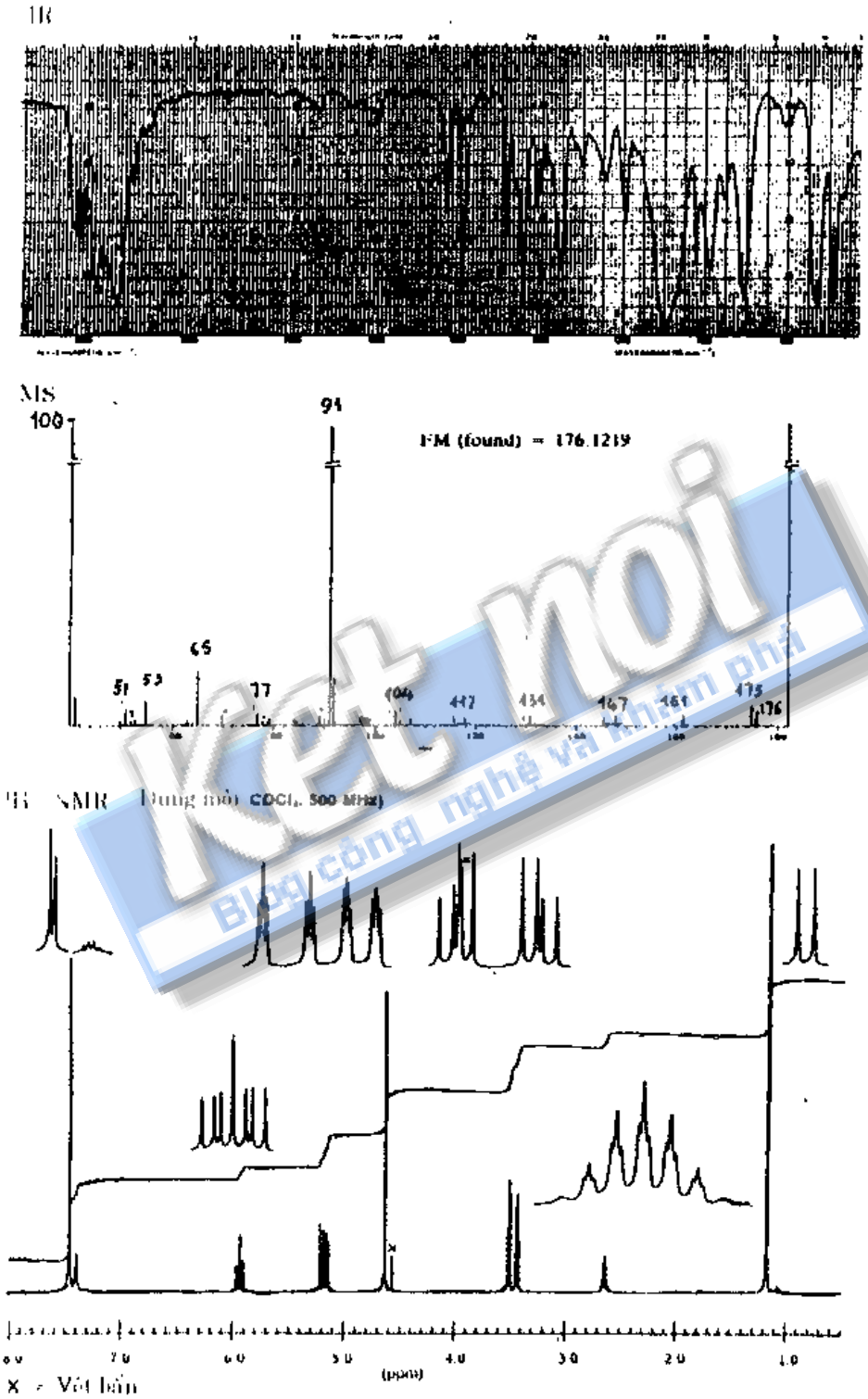

*Hình 9.9 b*



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 10:**

Xác định cấu tạo của hợp chất chứa C, H và O, có khối lượng M=176 và phổ chỉ ra ở hình 9.10 a, b

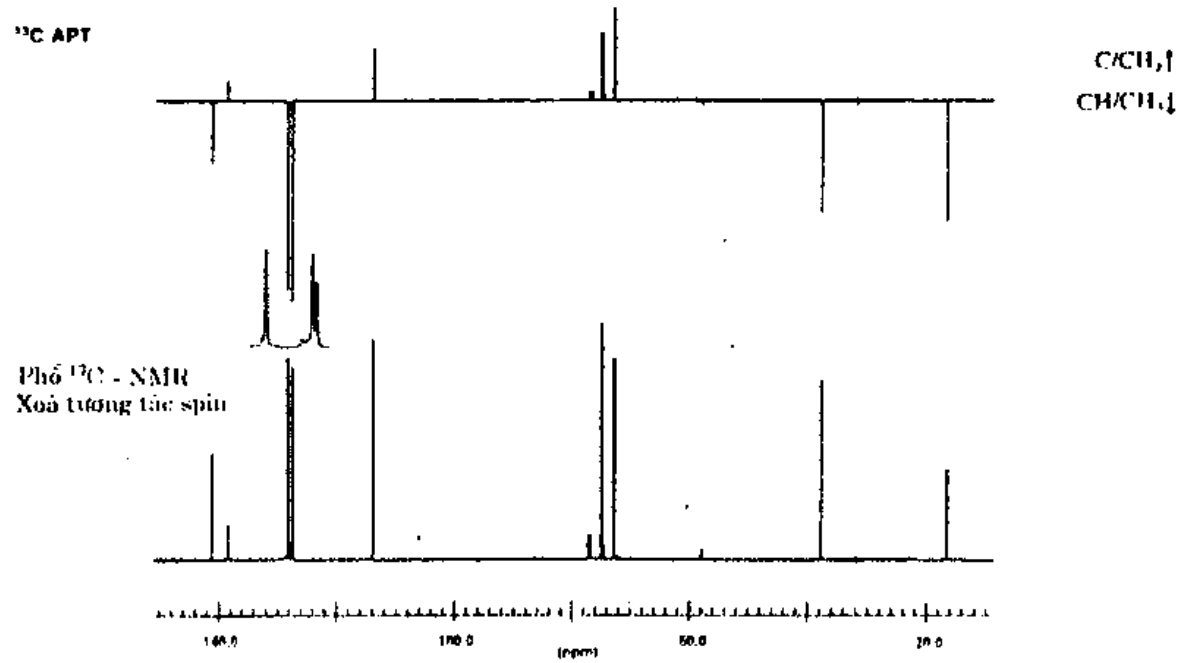


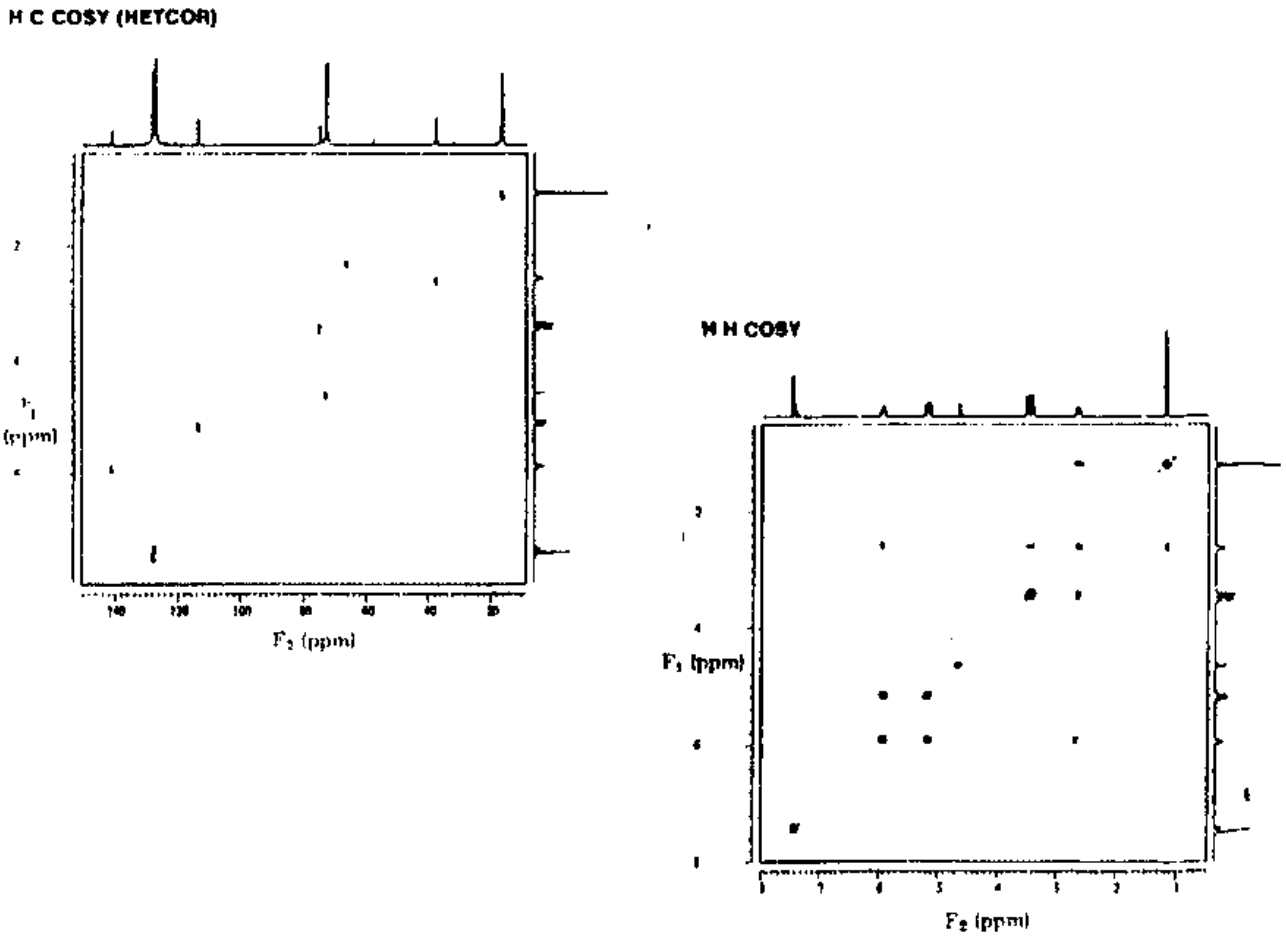

*Hình 9.10 a*

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi




*Hình 9.10 b*



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 11:**

a) Khoảng cách trung bình giữa hai vạch liên tiếp trong phổ quay của HCl bằng 20,8$cm^{-1}$. Tính momen quay và khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử của HCl (tính theo đơn vị CGS và SI).

b) Ba mức quay đầu tiên của phân tử CO có năng lượng $0,76.10^{-23}$ và $22,9.10^{-23}$ J/mol. Hỏi chiều dài sóng của bức xạ là bao nhiêu để kích thích phân tử CO quay từ mức $E_1$ lên $E_2$?

**Bài tập 12:**

a) Tần số dao động cơ bản của HCl là $8,67.10^{13}$ Hz. Tính hằng số lực của phân tử.

b) Hằng số lực của liên kết C-H là 5,0 N/cm, khối lượng của nguyên tử cacbon là $20.10^{-24}$g và của nguyên tử hidro là $1,6.10^{-24}$g. Tính tần số dao động của liên kết C-H.

($1N=1kgm/s^2=1.10^5gcm/s^2$)

**Bài tập 13:**

Tính tần số cộng hưởng của $^1H$, $^{13}C$ và $^{19}F$ trong từ trường ngoài có cường độ 7,04637 T và 11,7440 T.

$\gamma(^1H)=2,6752.10^8\ T^{-1}s^{-1}$

$\gamma(^1C)=0,6726.10^8\ T^{-1}s^{-1}$

$\gamma(^{19}F)=2,5167.10^8\ T^{-1}s^{-1}$

**Bài tập 14:**

Xác định công thức cấu tạo của một dẫn xuất benzen thế 2 lần có công thức cộng $C_7H_4F_4$ và momen lưỡng cực bằng 2,19D.

**Bài tập 15:**

Xác định công thức cấu tạo của đibromanilin có momen lưỡng cực bằng 3,04D.

**Bài tập 16:**

Tính tỉ lệ cấu hình s-*cis* và s-*trans* của 4-brom-2-axetylnaphtalen có momen lưỡng cực bằng 1.8D.

**Bài tập 17:**

Tính tỉ lệ cấu hình s-*cis* và s-*trans* của *meta*-cloaxetylbenzen có momen lưỡng cực bằng 2,78D.

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 18:**

Hãy xác định sự tự quay tự do của nhóm $(CH_3)_2N$- và $CH_3O$- trong N,N-dimetyl-*para*-anisidin có momen lưỡng cực bằng 1,7D.

**Bài tập 19:**

Có bao nhiêu liên kết đôi trong phân tử hidrocacbon $C_6H_{10}$, có d=0,8081 và $n_D^{22}$=1,4451'

**Bài tập 20:**

Hợp chất $C_3H_6O_2$ có cấu tạo nào nếu nó có $n_D^{20}$=1,3598 và $d_4^{20}$=0,9168.

**Bài tập 21:**

Tính chiều dài sóng $\lambda_{min}$ của ống phát tia X vận hành ở thế: a) 50KV; b) 80KV.

**Bài tập 22:**

Chiều dài sóng $\lambda_{min}$ để kích thích electron mức K của ziconin (Zr) là 0,70Å. Tính thế tối thiểu để kích thích electron K trong ống tia X với bia ziconin.

**Bài tập 23:**

Phổ nhiễu xạ tia X của chì thu được có vạch $K_\alpha$ của đồng tương ứng λ=1,939Å. Tính giá trị d, khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể đối với đường bậc nhất ở sinθ=0,9210.

**Bài tập 24:**

Tính góc 2θ quan sát được đường $K_{\alpha_1}$ đối với Fe (1,76Å), Se (0,992Å) và Ag (0,497Å) khi sử dụng tinh thể phân tích a) topaz, b) LiF, c) NaCl.

**Bài tập 25:**

Vạch $K_{\alpha_1}$ của các nguyên tố Ca, Zn, Zr và Sn là 3,36; 1,44; 0,79 và 0,49Å. Tính giá trị gần đúng vạch $K_{\alpha_1}$ của các nguyên tố sau: V, Ni, Se, Br, Cd và Sb.

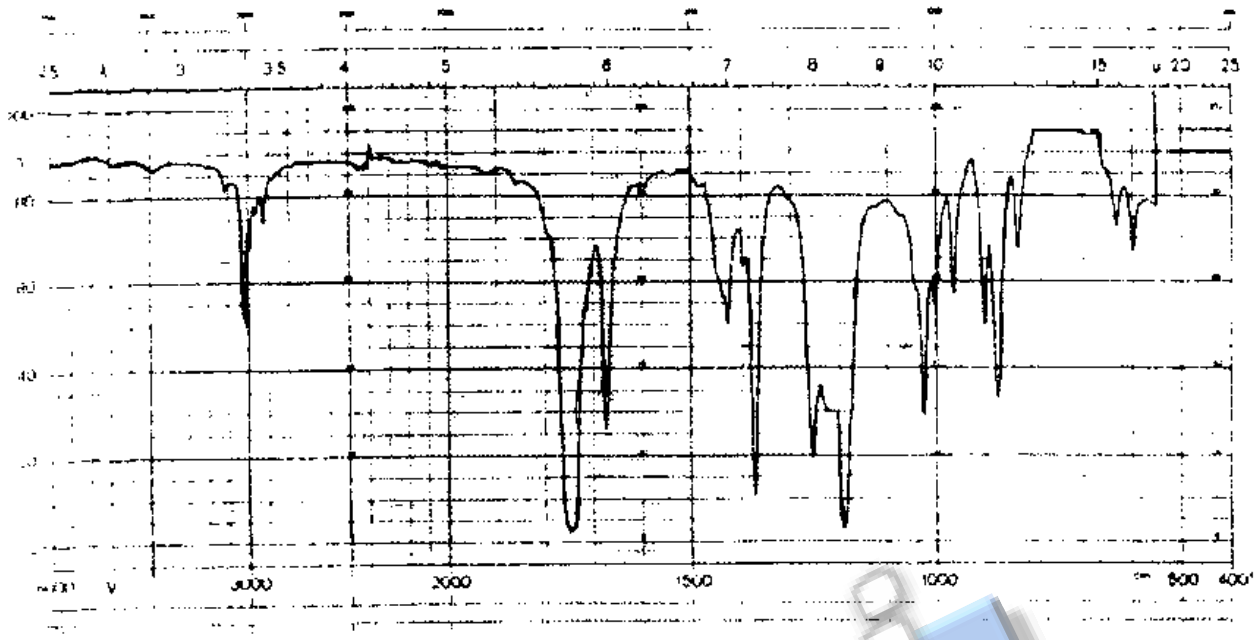
**Bài tập 26:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.11 a, b, c, e.



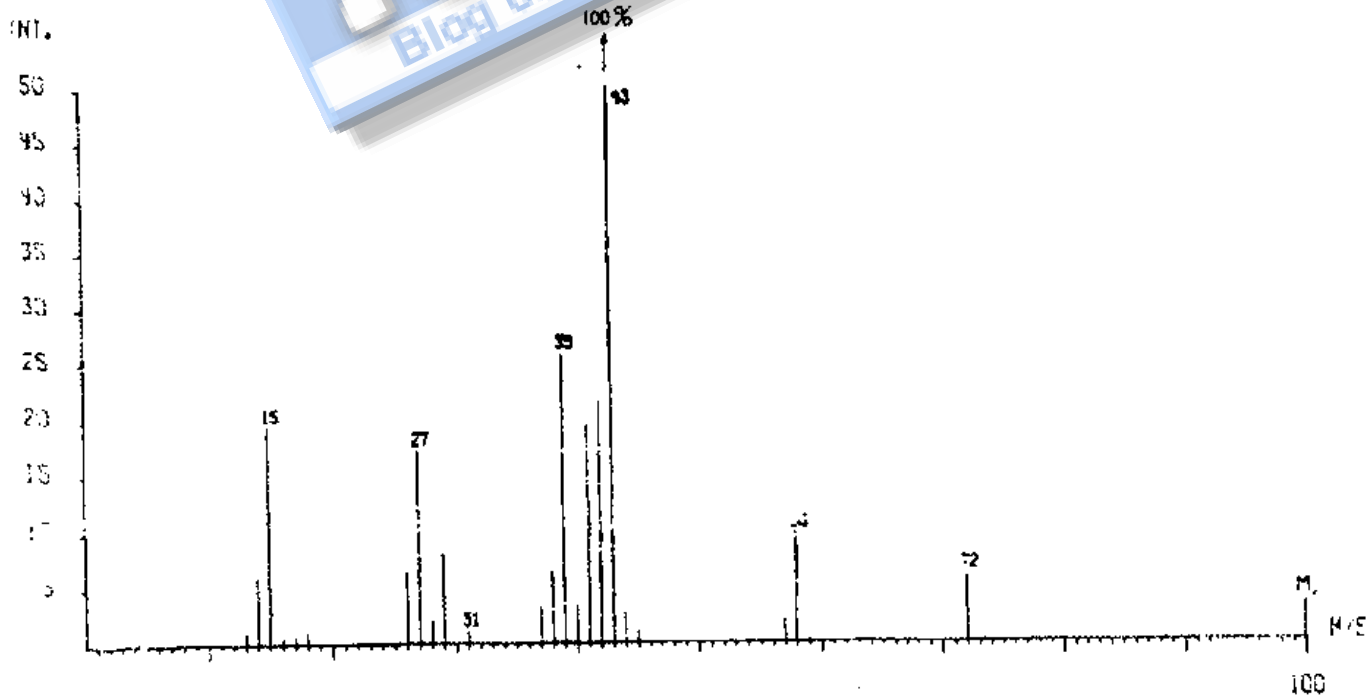
https://tieulun.hopto.org

IR: Perkin-Elmer Modell 125
Chitrong $CHCl_3$




(a)

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M



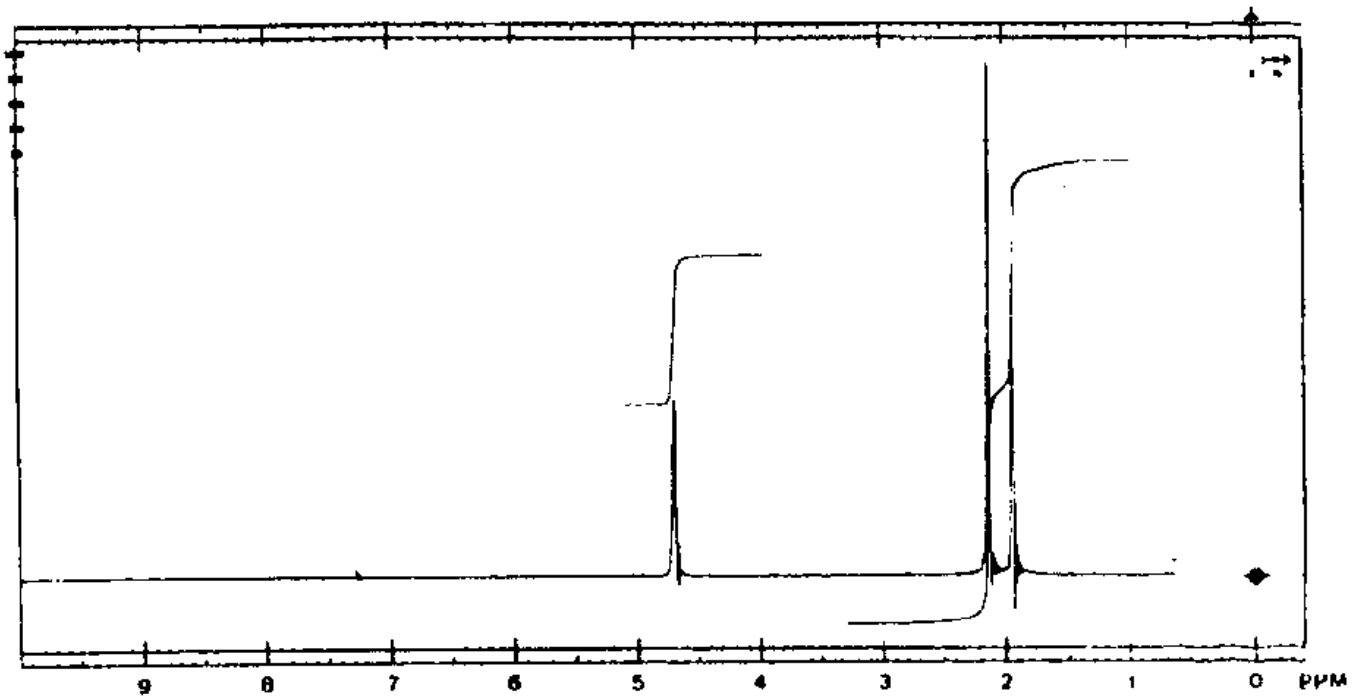

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

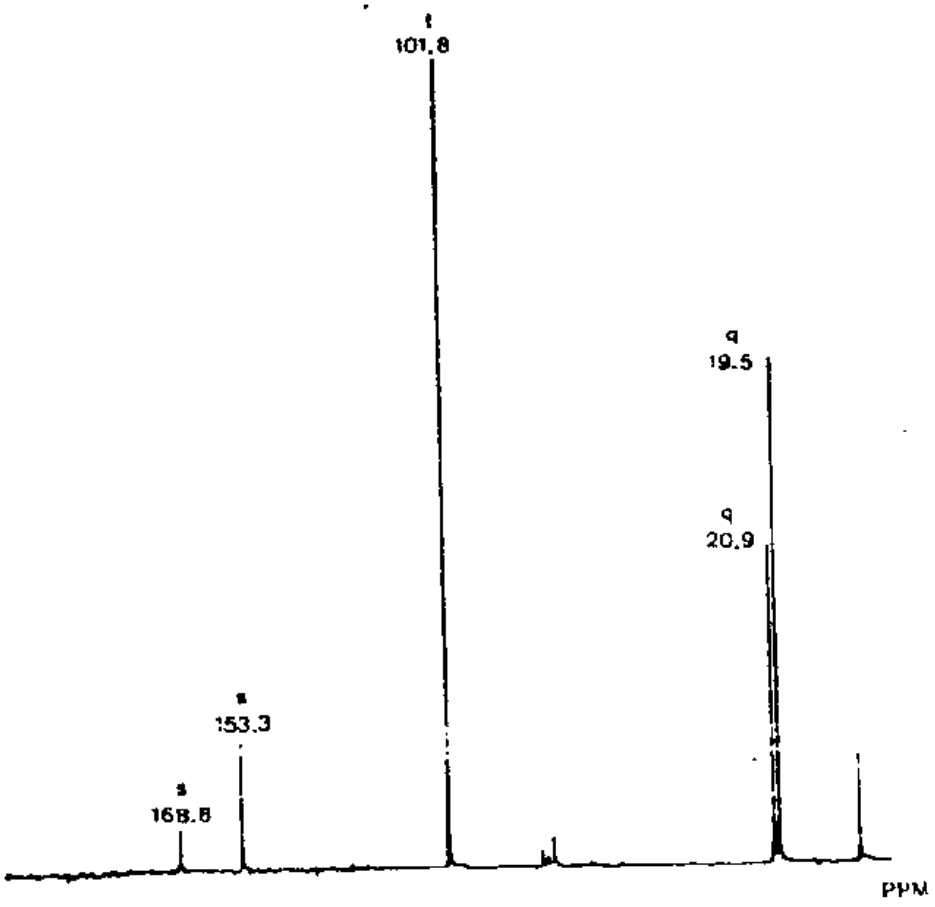
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^1$H-NMR: Varian Modell HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Ghi trong $CDCl_3$

$^{13}$C-NMR: Bruker Spectrospin
Modell HFX-90
Ghi trong $CDCl_3$




(c)




(e)

XÓA TƯƠNG TÁC SPIN
*Hình 9.11c, e*

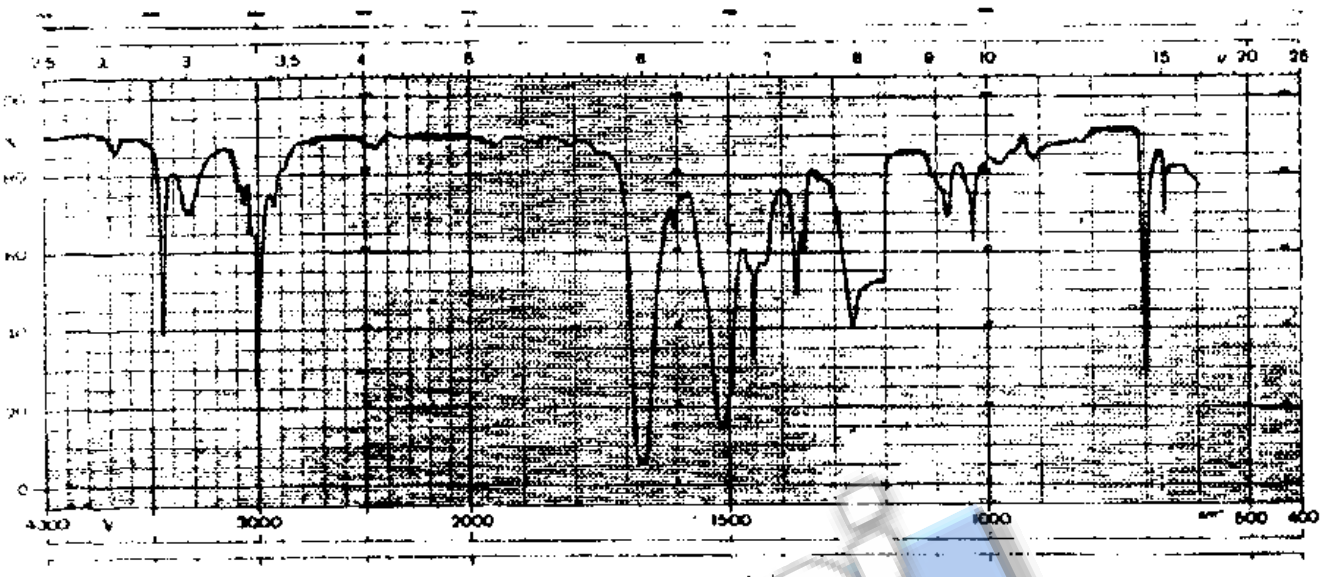


https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 27:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.12a, b, c, e.

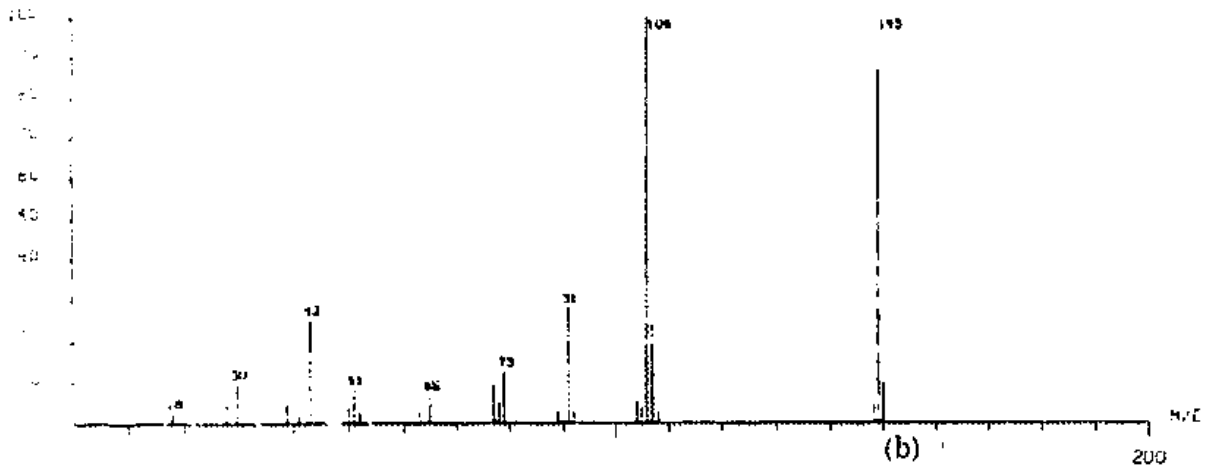
: Perkin-Elmer Modell 125
Ghi trong $CHCl_3$




(a)

: Hitachi Perkin-Elmer
Monell RMU-6M

| | $m_1$ | ⟶ | $m_2$ | + | $(m_1-m_2)$ | $m^*$ | $m_1$ | ⟶ | $m_2$ | + | $(m_1-m_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 149 | | 148 | | 1 | 58.3 | 107 | | 79 | | 28 |
| | 107 | | 106 | | 1 | 46.5 | 91 | | 65 | | 26 |
| | 149 | | 106 | | 43 | | | | | | |




(b)

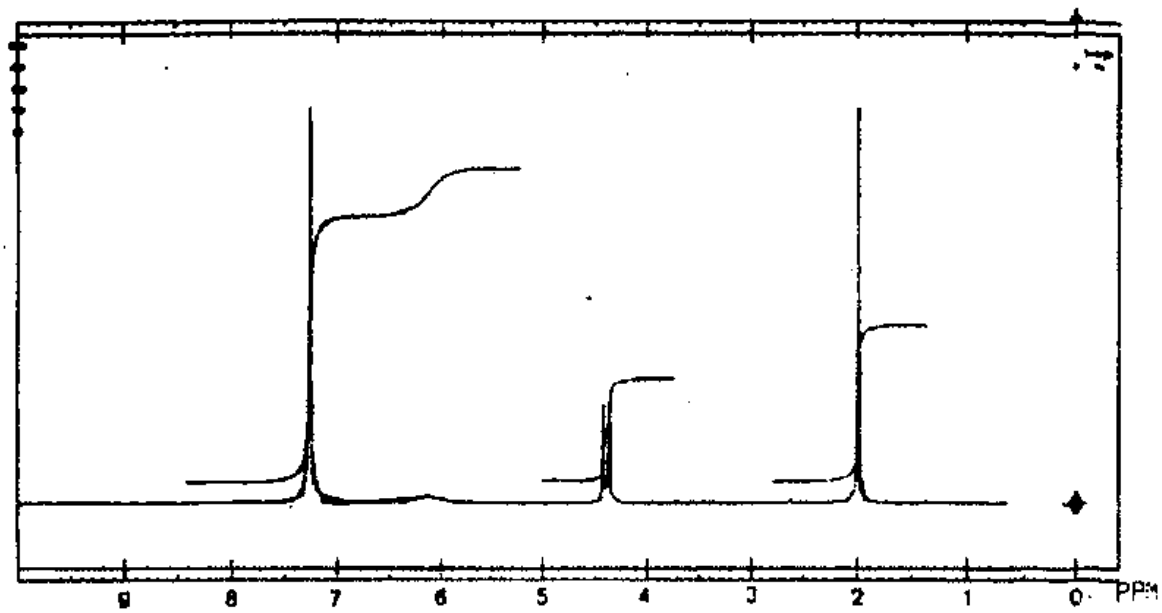
*Hình 9.12a, b*

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

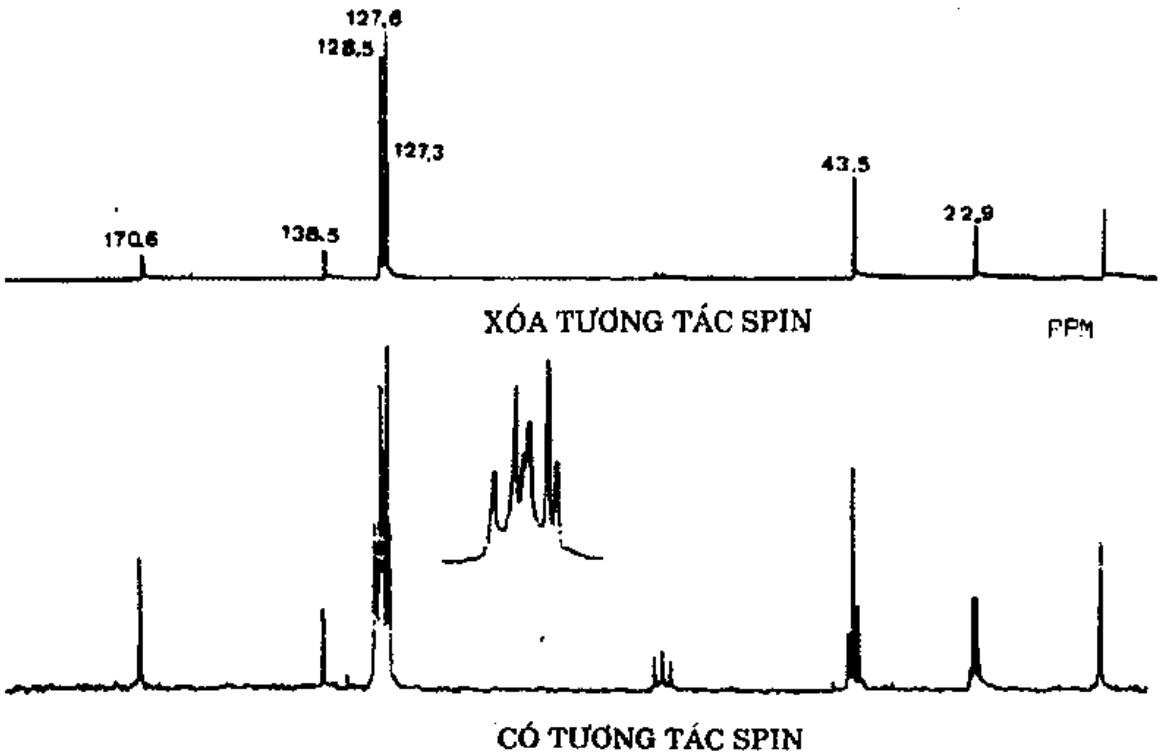
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^1$H-NMR: Varian Model1 HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Ghi trong $CDCl_3$




(c)

$^{13}$C-NMR: Varian Model1 XL-100
Ghi trong $CDCl_3$




XÓA TƯƠNG TÁC SPIN

CÓ TƯƠNG TÁC SPIN

*Hình 9.12c,e*



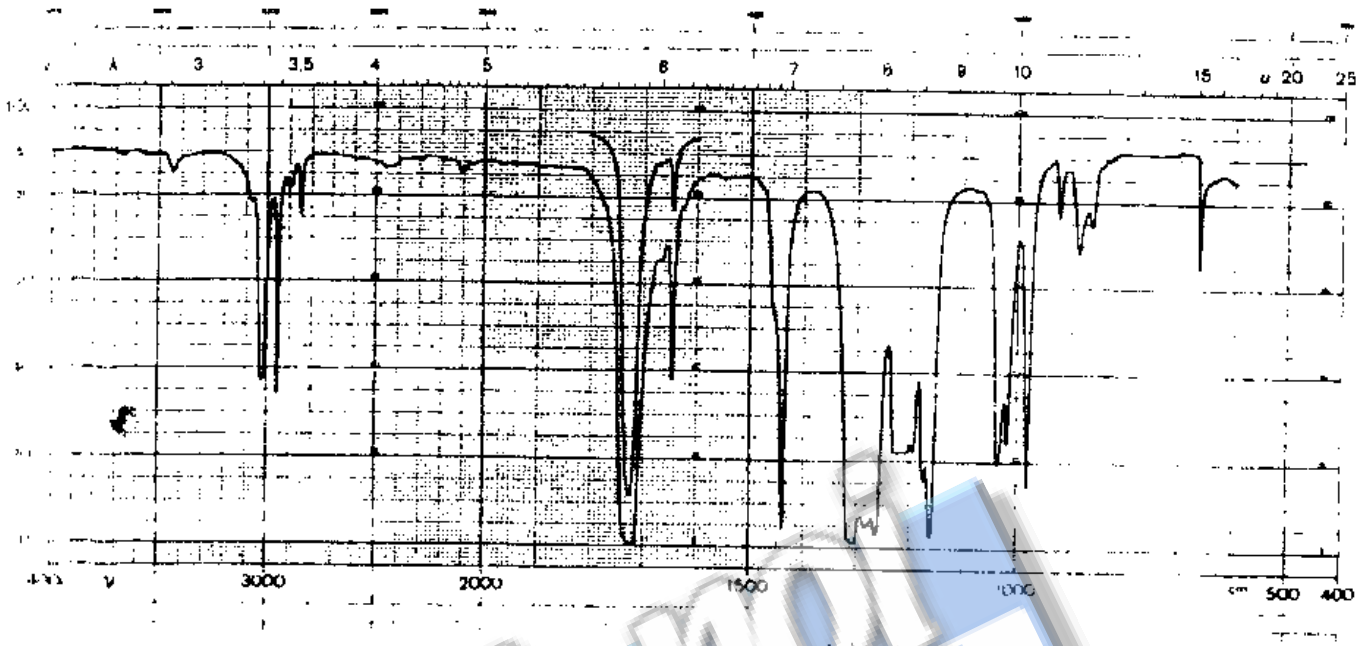
https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 28:**

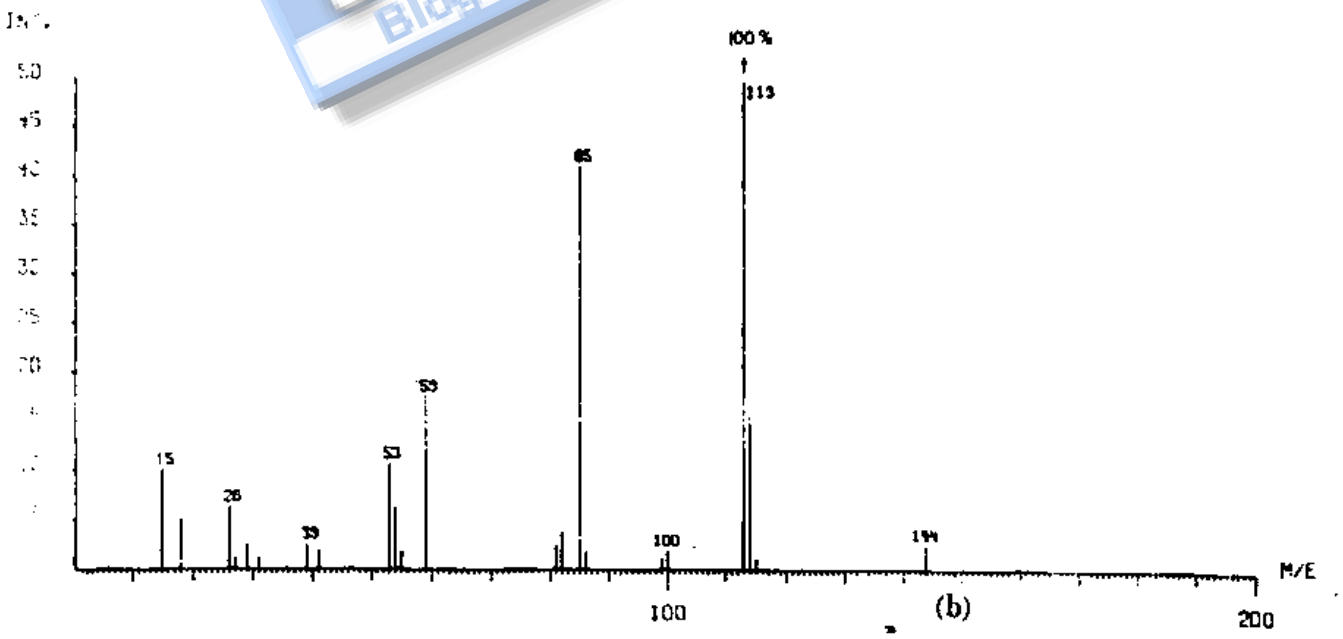
Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.13a, b, c, e, d.

IR: Perkin-Elmer Modell 125
Chlorong $CHCl_3$

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M




(a)




(b)

***Hình 9.13a, b***

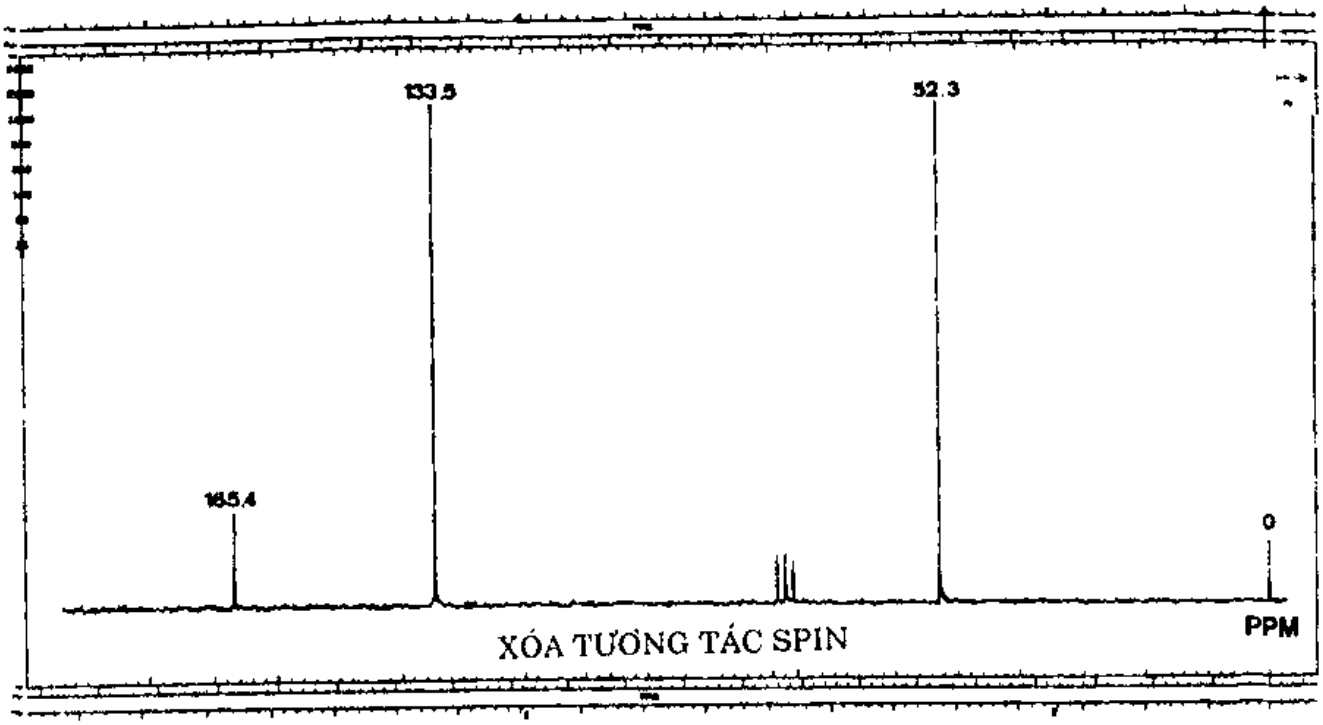
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá



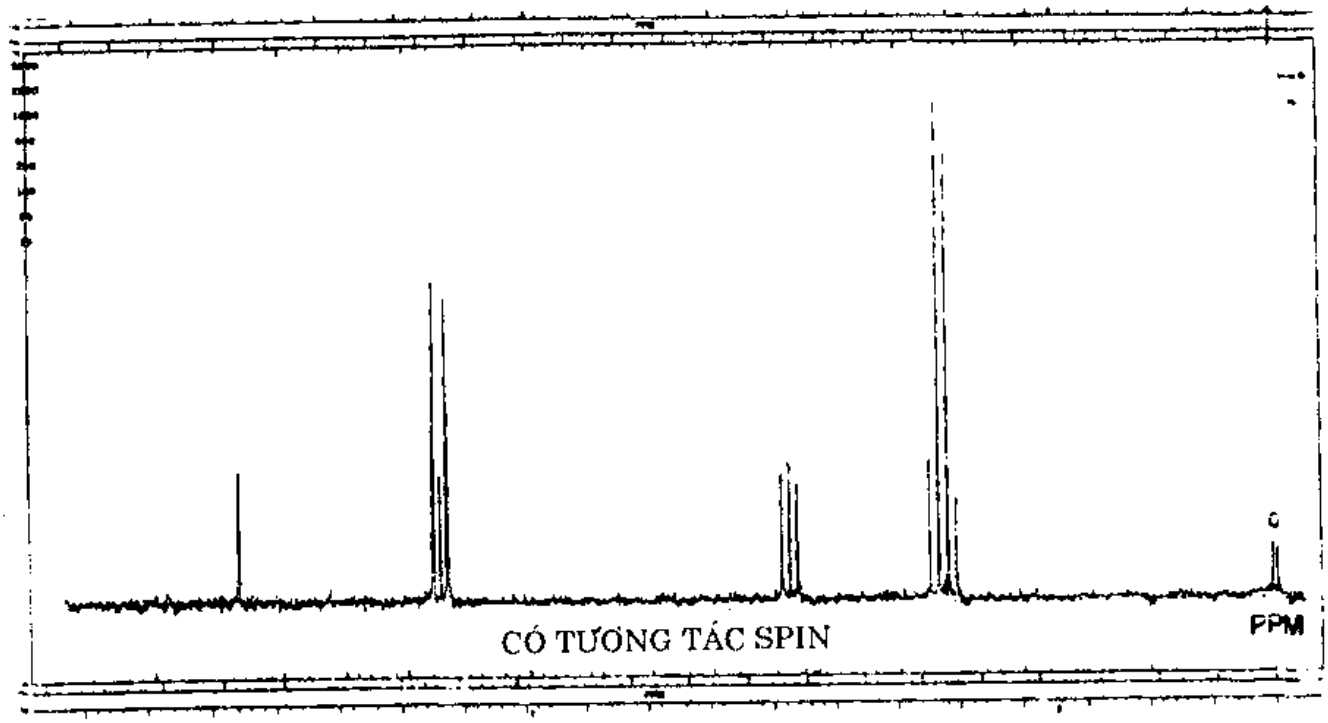
https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

$^{13}$C-NMR: Varian Model1 XL-100(25.2 MHz)
Chất trong $CDCl_3$




(c)

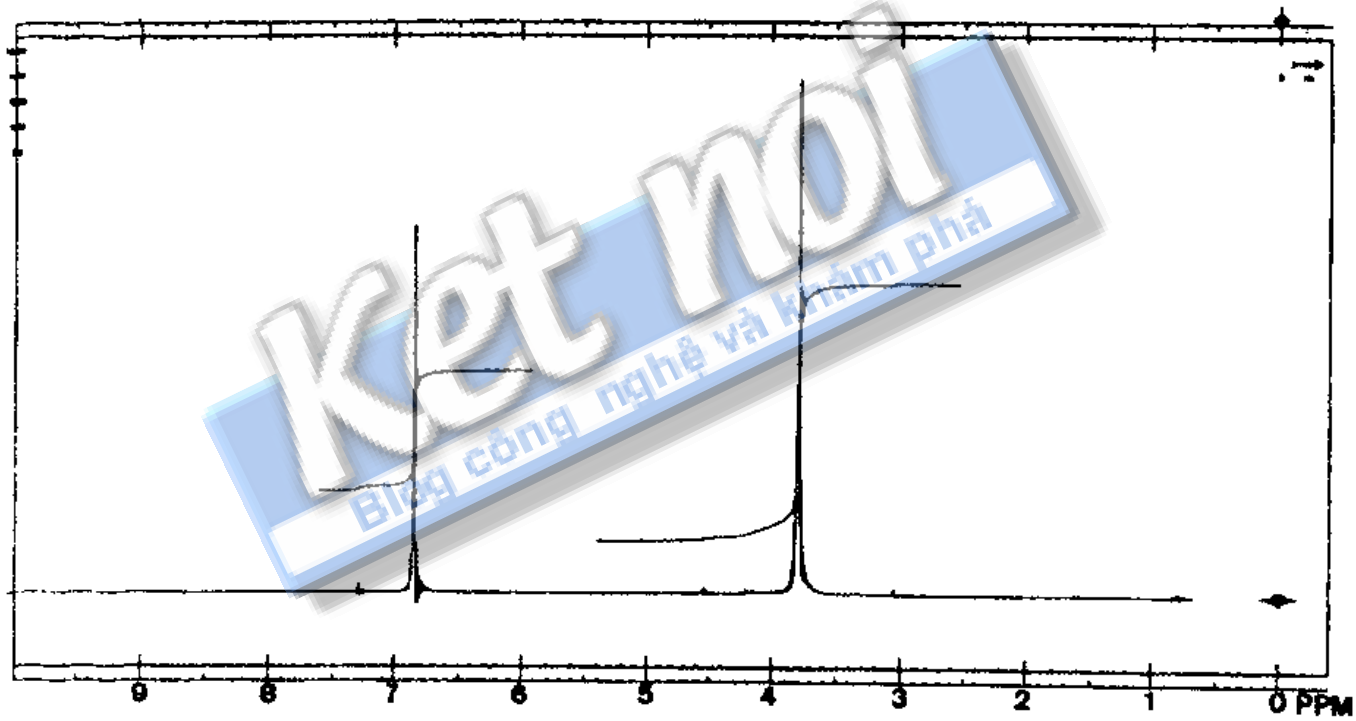



(e)



https://tieulun.hopto.org

$^1$H-NMR: Varian Modell HA-100(100 MHz)
Sweep Width: 1000 Hz
Ghi trong $CDCl_3$




(d)

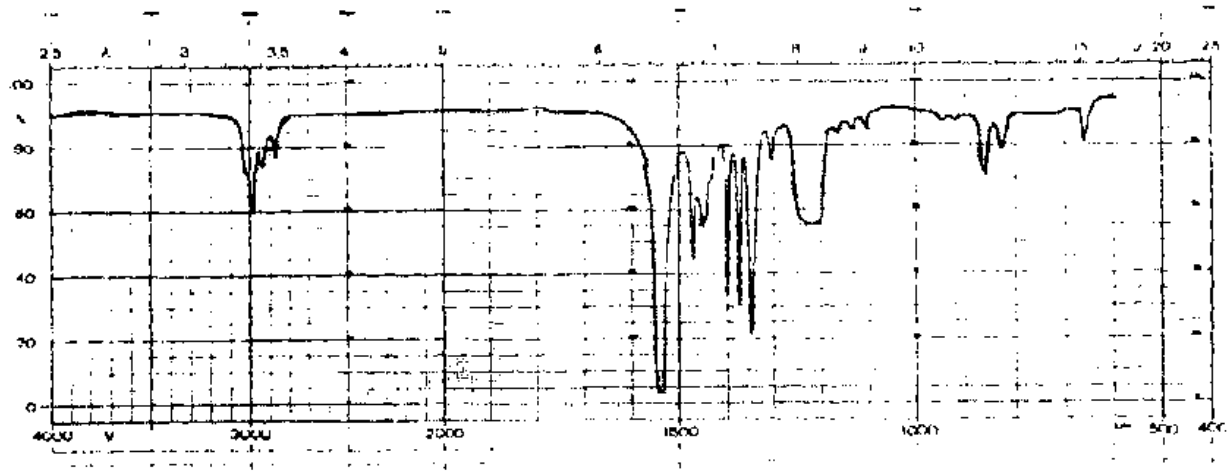
UV: Ghi trong MeOH

$\lambda_{max}$ = 215nm (log ε = 4.17).

***Hình 9.13c, e, d***


https://tieulun.hopto.org

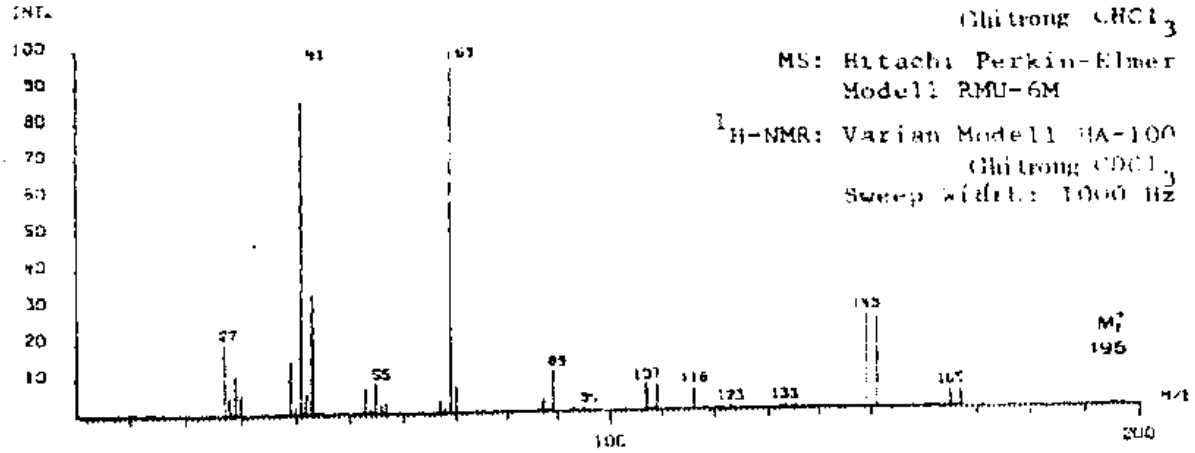
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

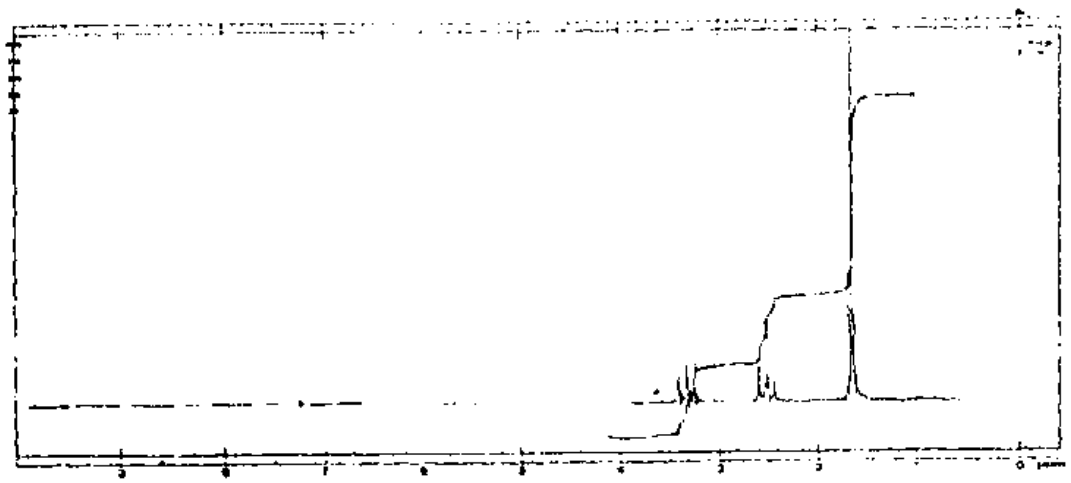


IR: Perkin-Elmer Modell 125
Chi trong $CHCl_3$

MS: Hitachi Perkin-Elmer
Modell RMU-6M

$^1$H-NMR: Varian Modell HA-100
Chi trong $CDCl_3$
Sweep width: 1000 Hz



*Hình 9.14a, b*

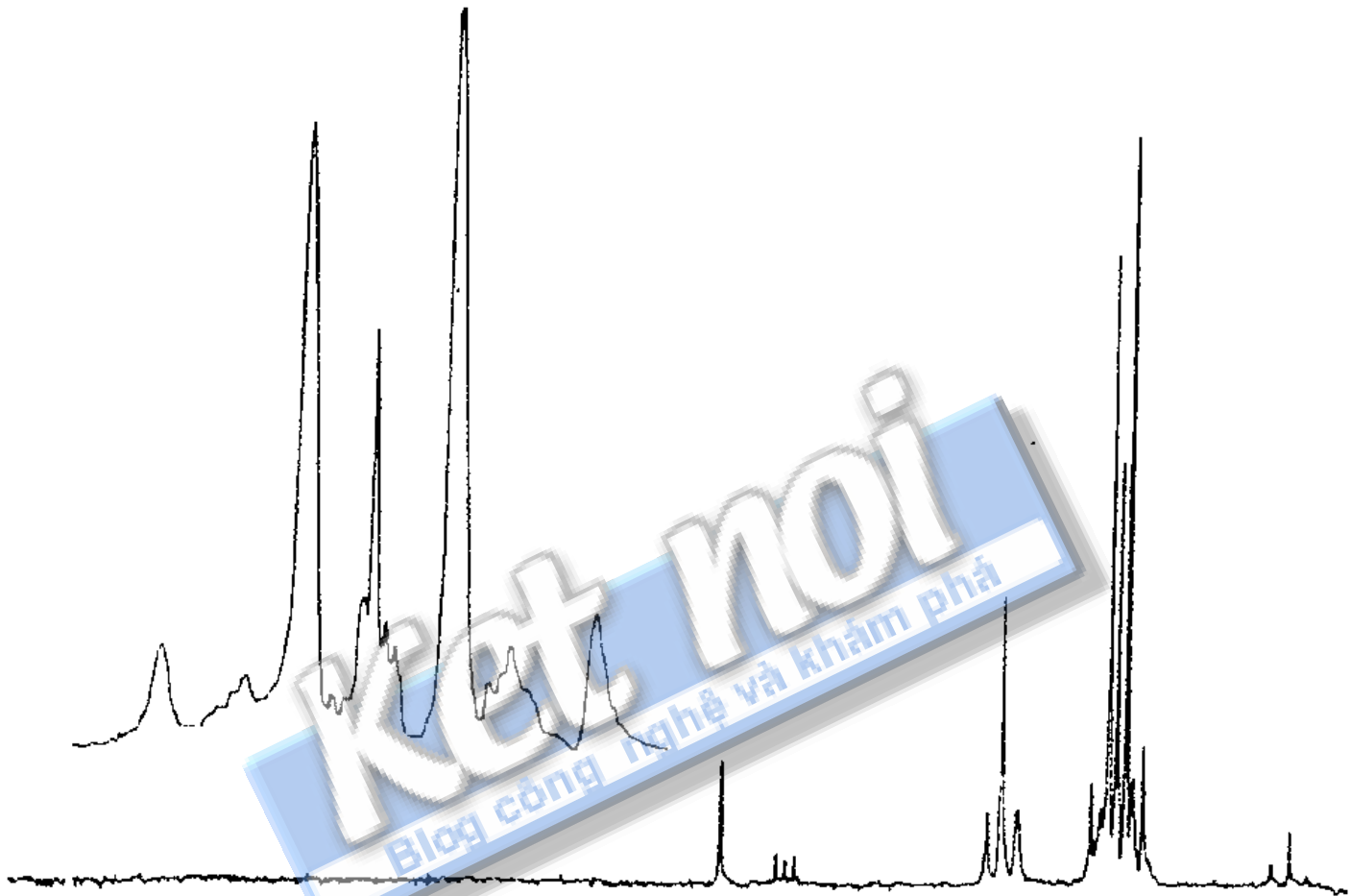


https://tieulun.hopto.org

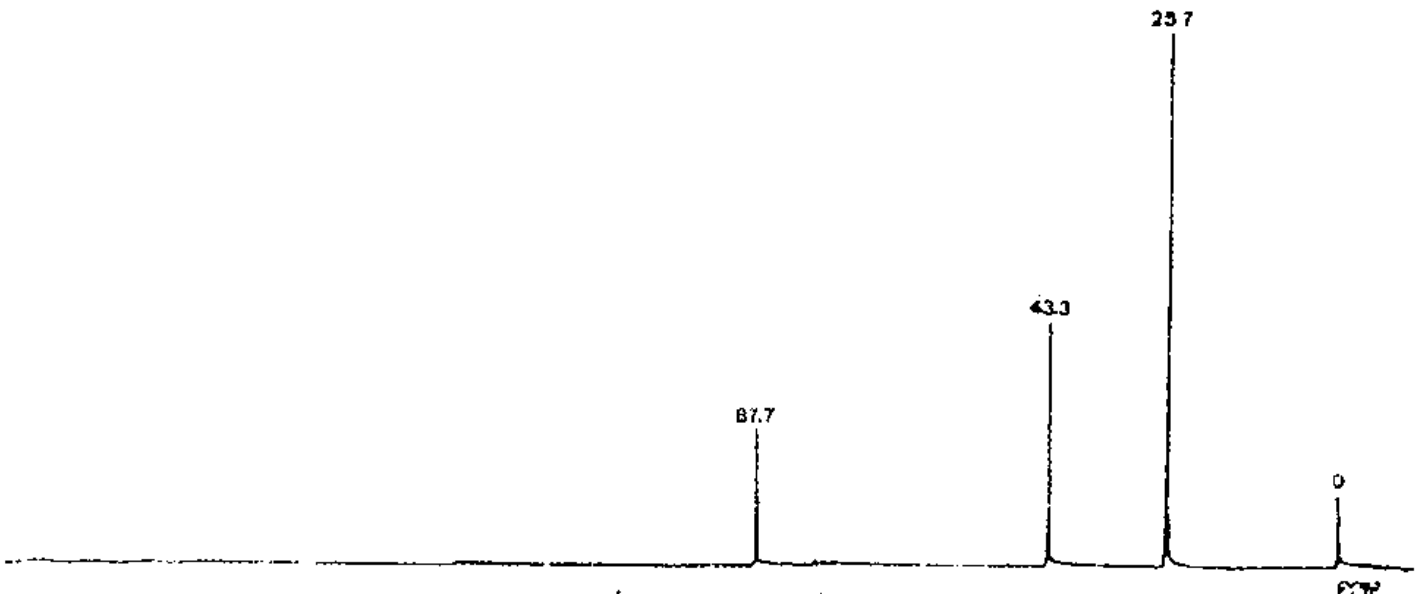
**Bài tập 29:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.14a, b, c, e.

$^{13}$C-NMR: Bruker Spectrospin Model1 HFX-90
Chi trong $CDCl_3$



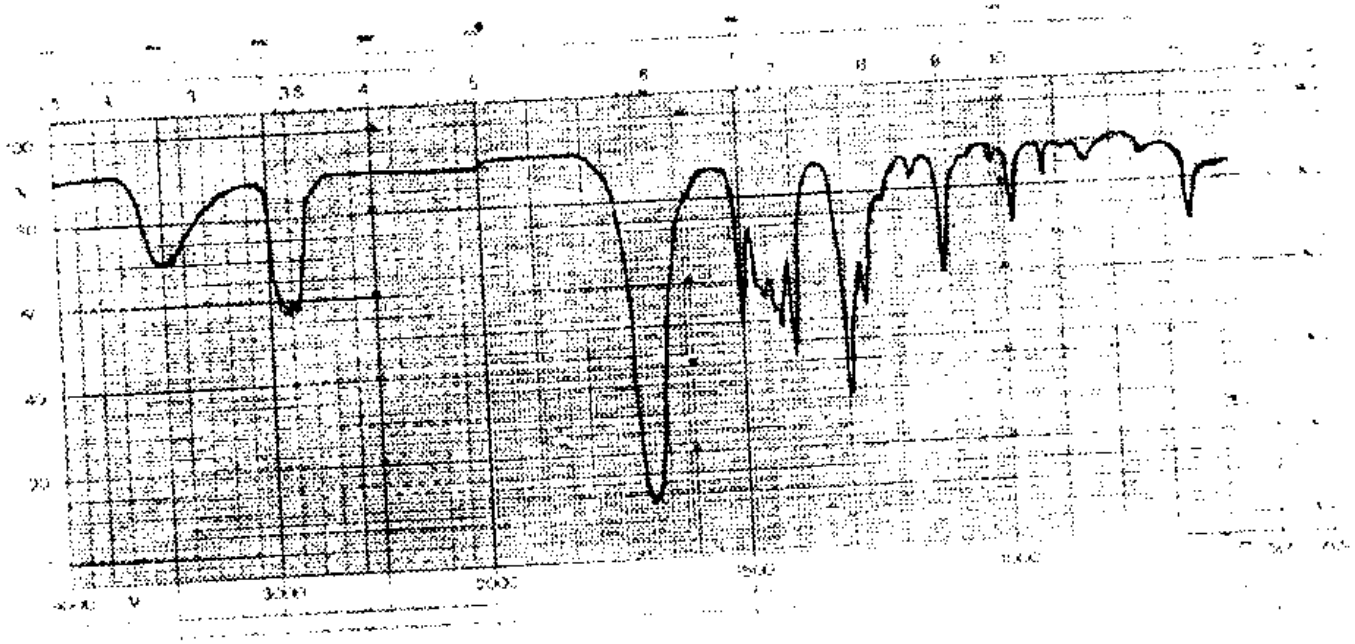
CÓ TƯƠNG TÁC SPIN




XÓA TƯƠNG TÁC SPIN

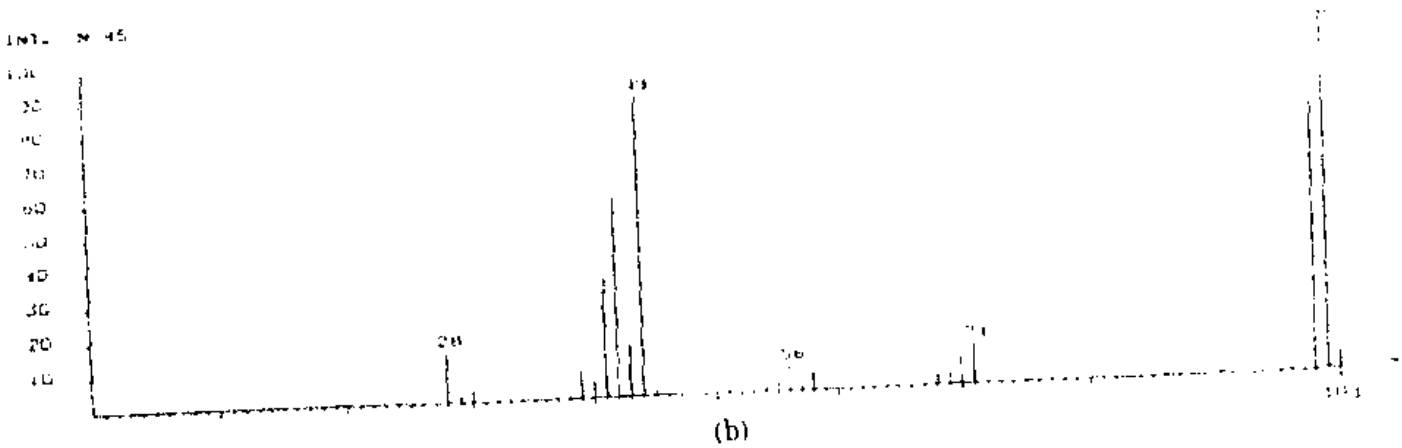
Kết nối
Blog công nghệ và khám phá
https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi



(a)

IR: perkin - Elmer Modell 125
Chi trong $CHCl_3$
MS: Hitachi Perkin - Elmer
Modell RMU - 6D



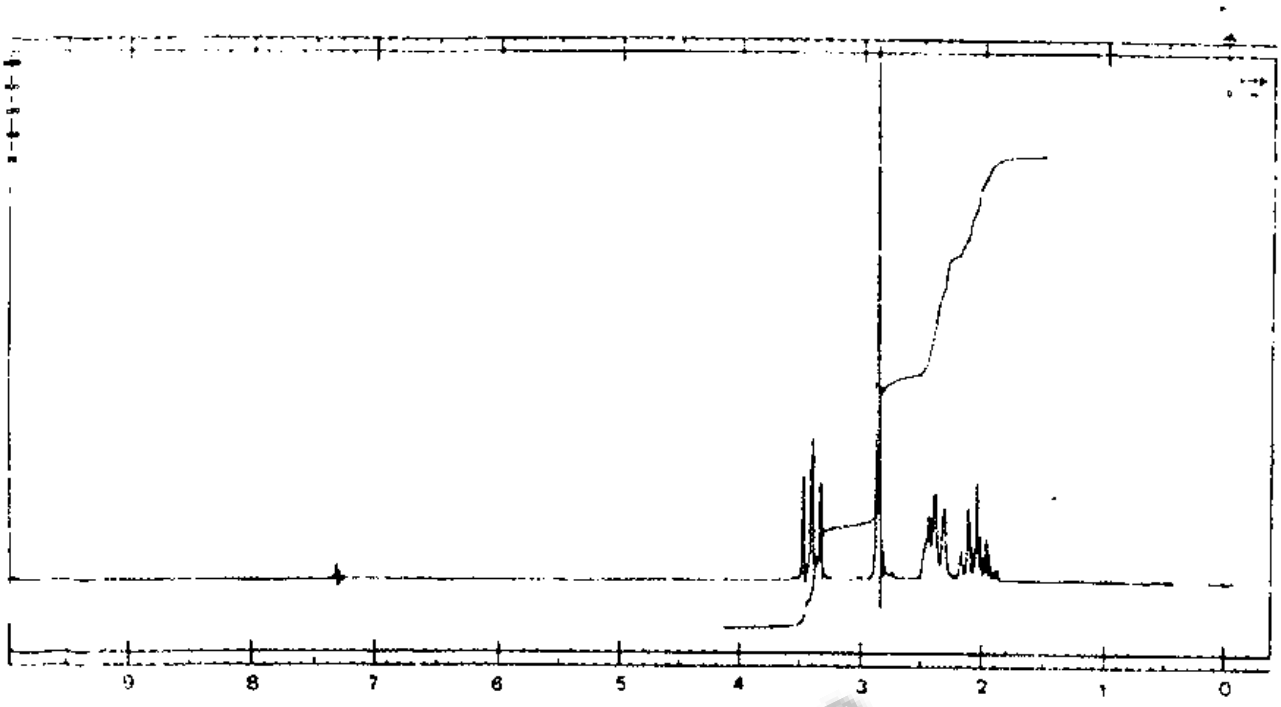
(b)

$^1$H-NMR Varian Modell HA-100
Chi trong $CDCl_3$
Sweep Width 1000 Hz
$^{13}$C-NMR Bruker Spectrospin HFX-90
Chi trong $CDCl_3$

***Hình 9.15a, b***



https://tieulun.hopto.org

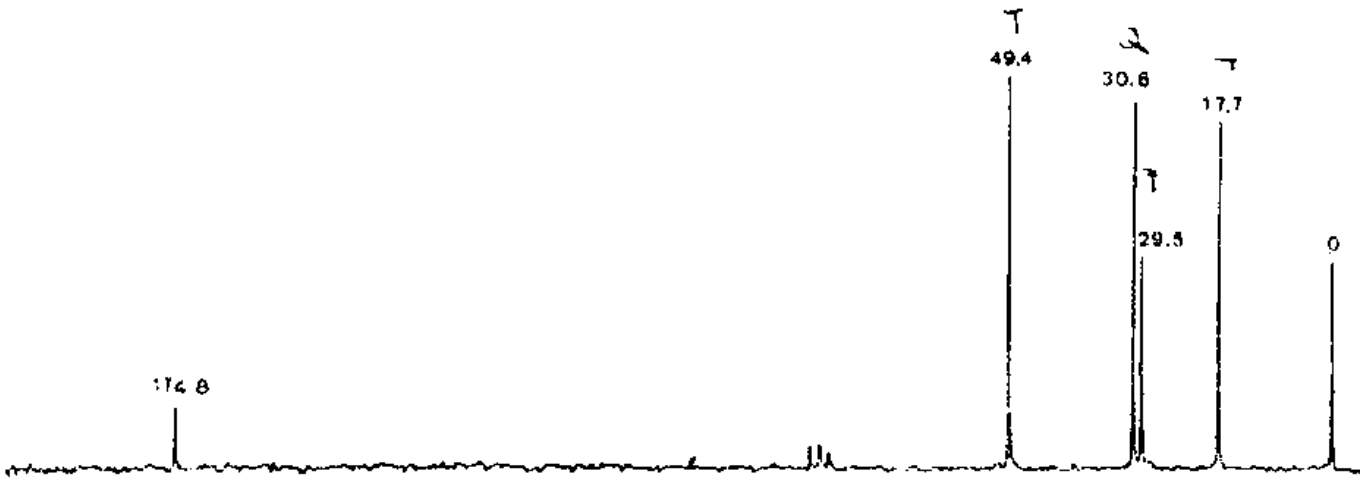



| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 7906.3 Hz | 174.8 ppm | 85 | 666.5 Hz | 23.5 ppm | 147 |
| 1118.2 Hz | 49.1 ppm | 999 | 401.6 Hz | 17.7 ppm | 801 |
| 693.4 Hz | 30.6 ppm | 914 | 0.0 Hz | 0.0 ppm | 492 |

(c)

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

CÓ TƯƠNG TÁC SPIN



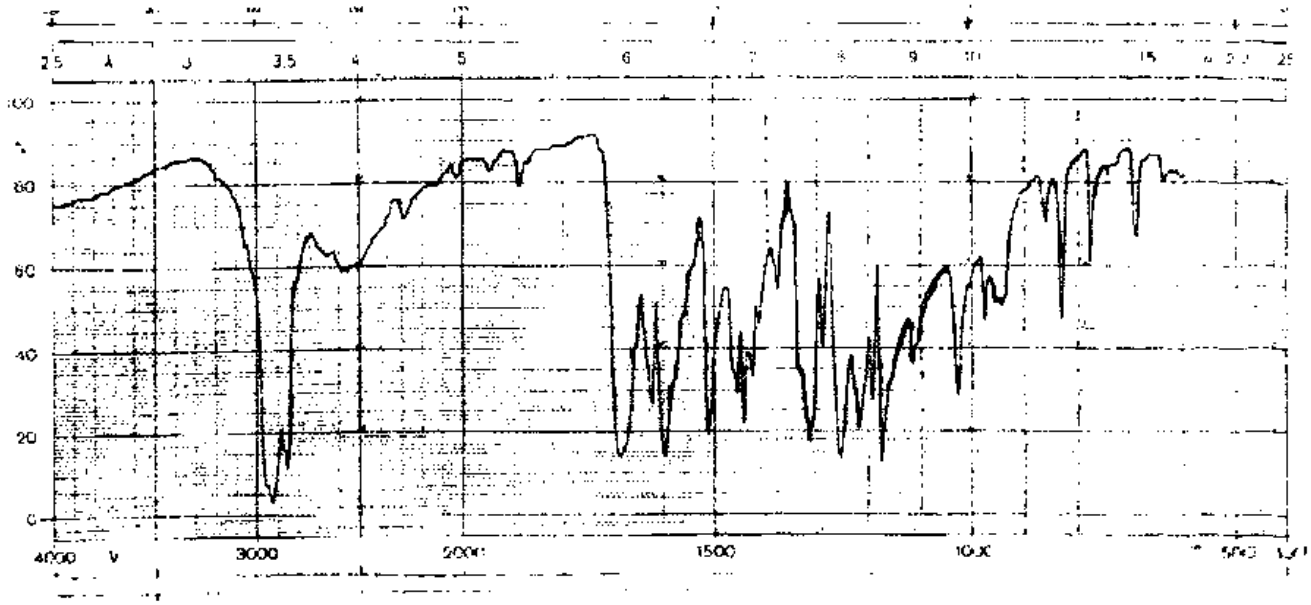

XÓA TƯƠNG TÁC SPIN (e)


https://tieulun.hopto.org

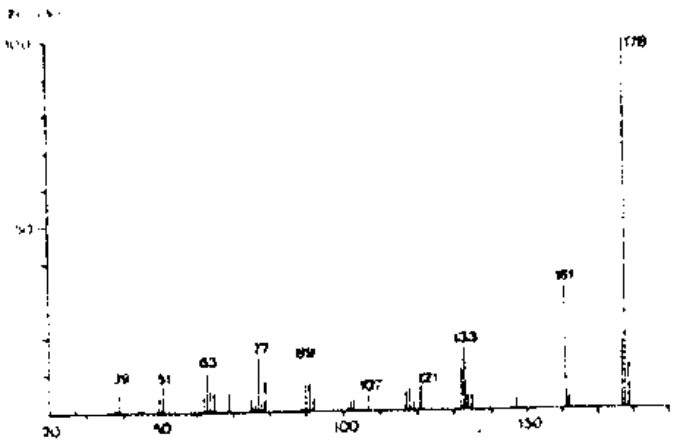
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 31:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.16a, b, c, e.



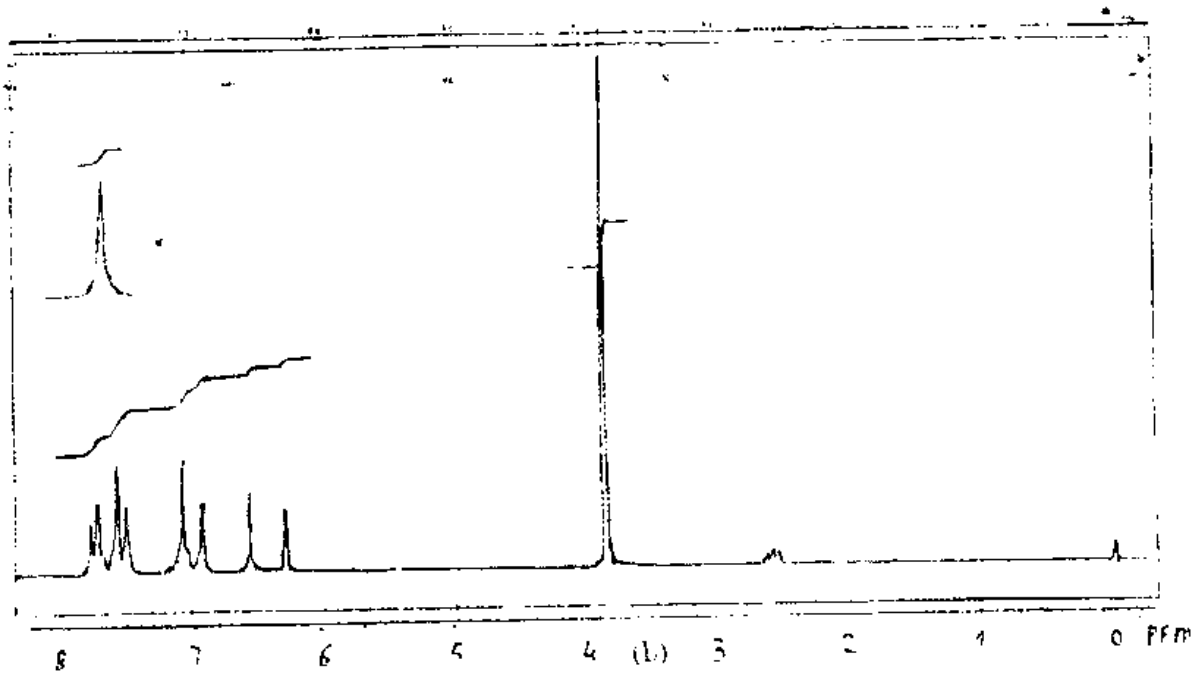

(a)




IR : Perkin-Elmer Modell 125
Chi trong Nujol

NMR : Varian Modell A-60A
Chi trong $CD_3SOCD_3$
Sweep Width : 500 Hz
Sweep Offset: 320 Hz

MS : Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D




(b)

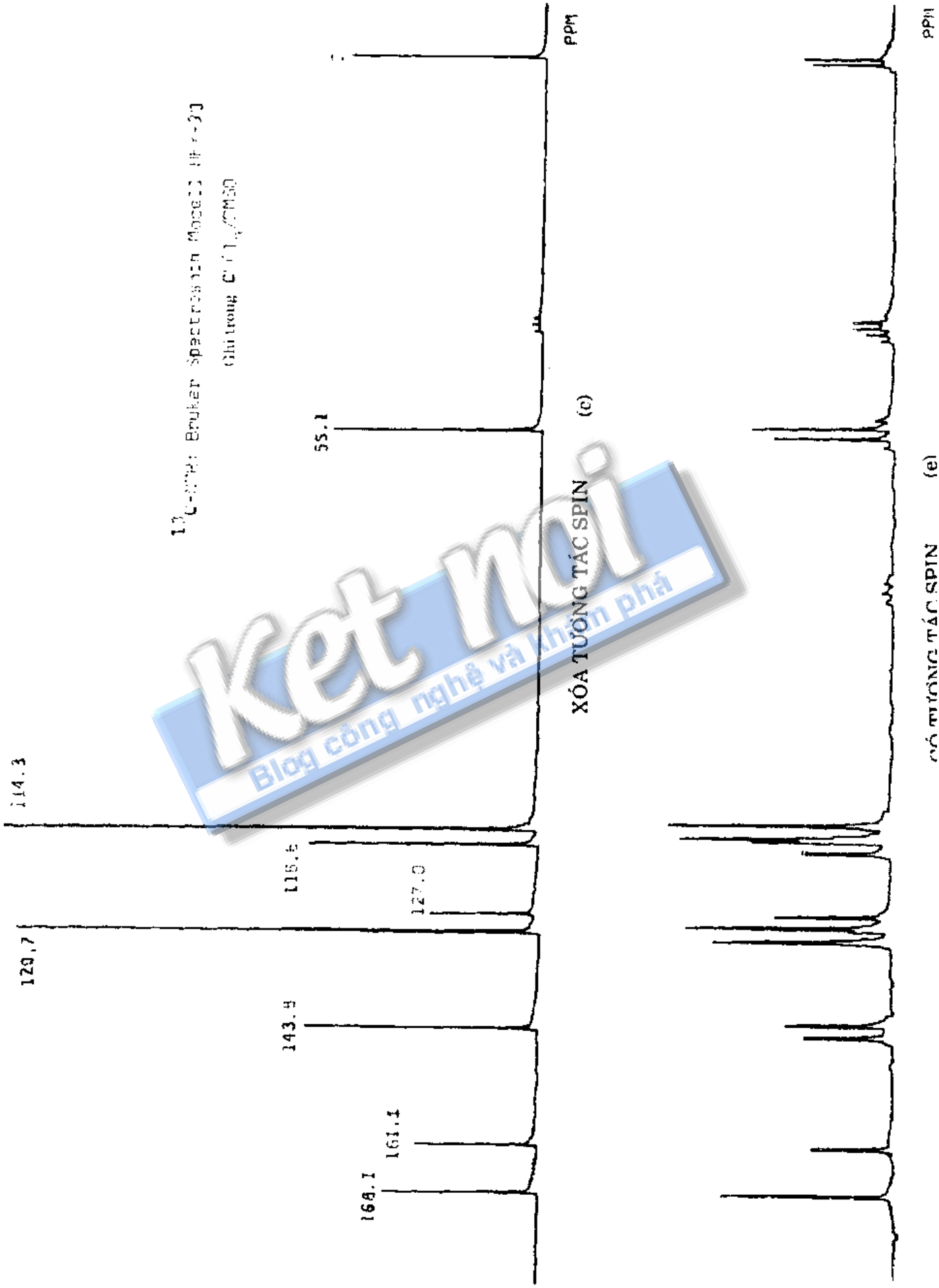
*Hình 9.16a, b*



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 30:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.15a, b, c, e.




Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

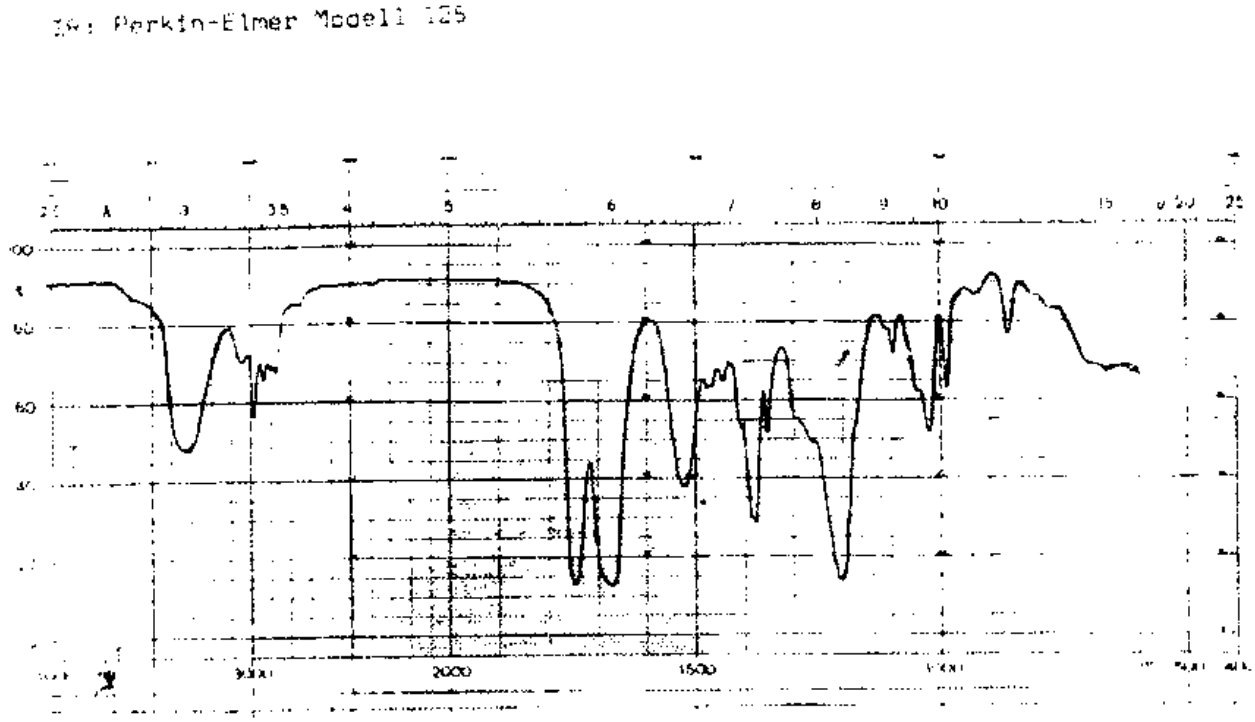


https://tieulun.hopto.org

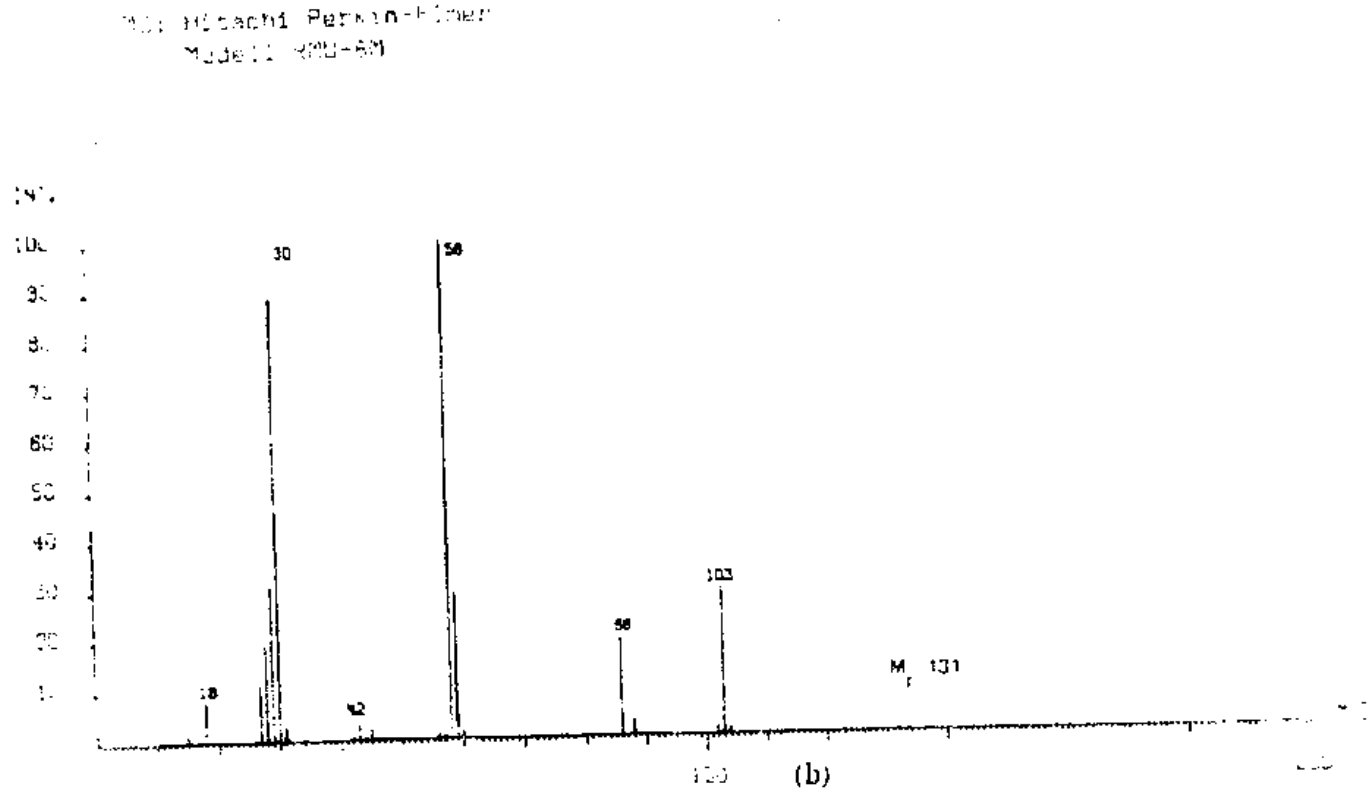
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 32:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.17a, b, c, d, e.




(a)



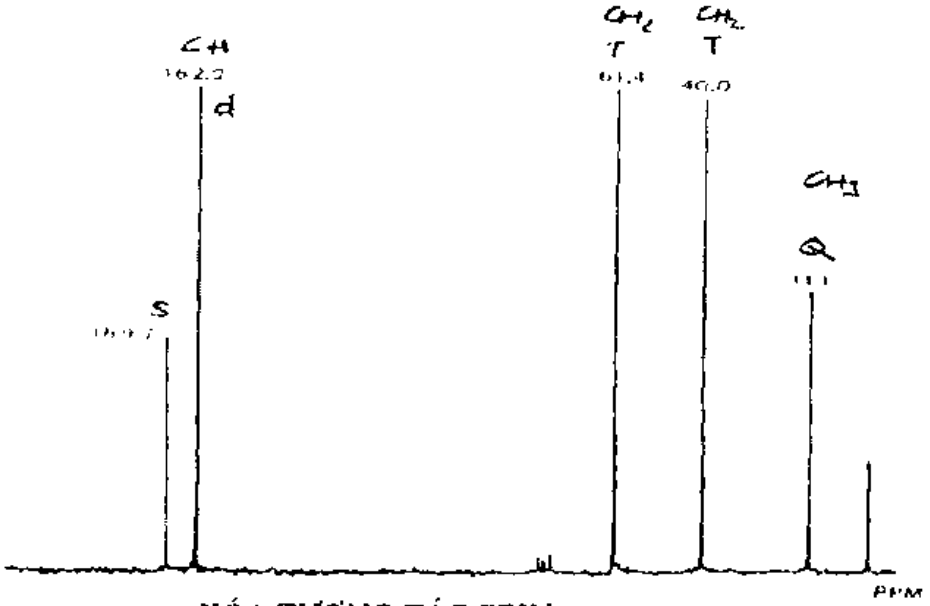

(b)

*Hình 9.17a, b*

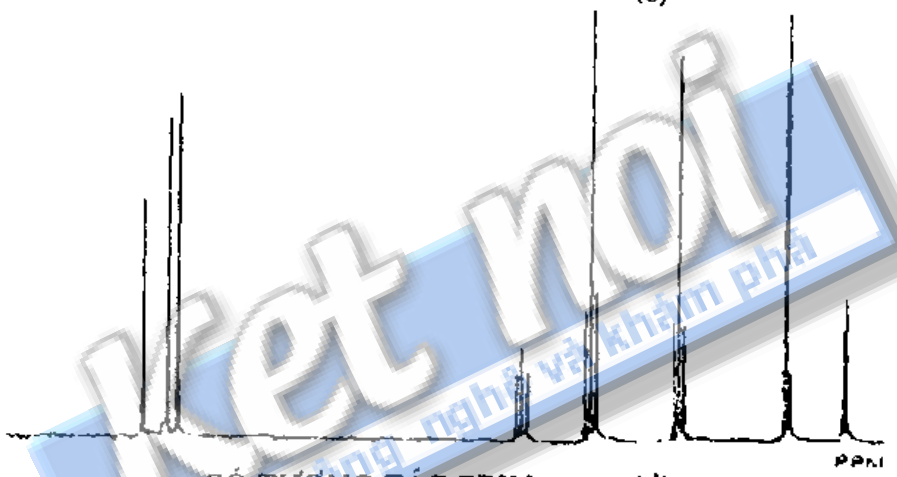


https://tieulun.hopto.org

c - NMR. Bruker Spectrospin
Modell HFX - 90
Ghi trong $CDCl_3$



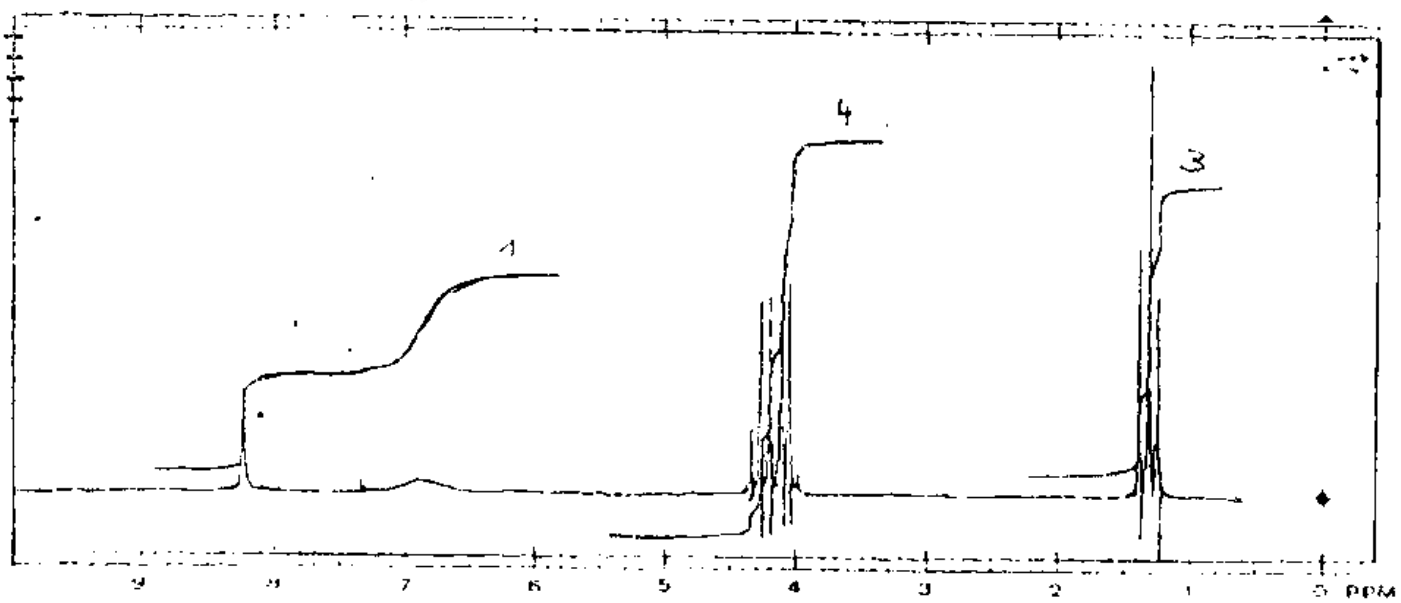

XÓA TƯƠNG TÁC SPIN (c)




CÓ TƯƠNG TÁC SPIN (d)

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

H - NMR Varia Modell HA-100
Sweep Width: 1000Hz
Ghi trong: $CDCl_3$



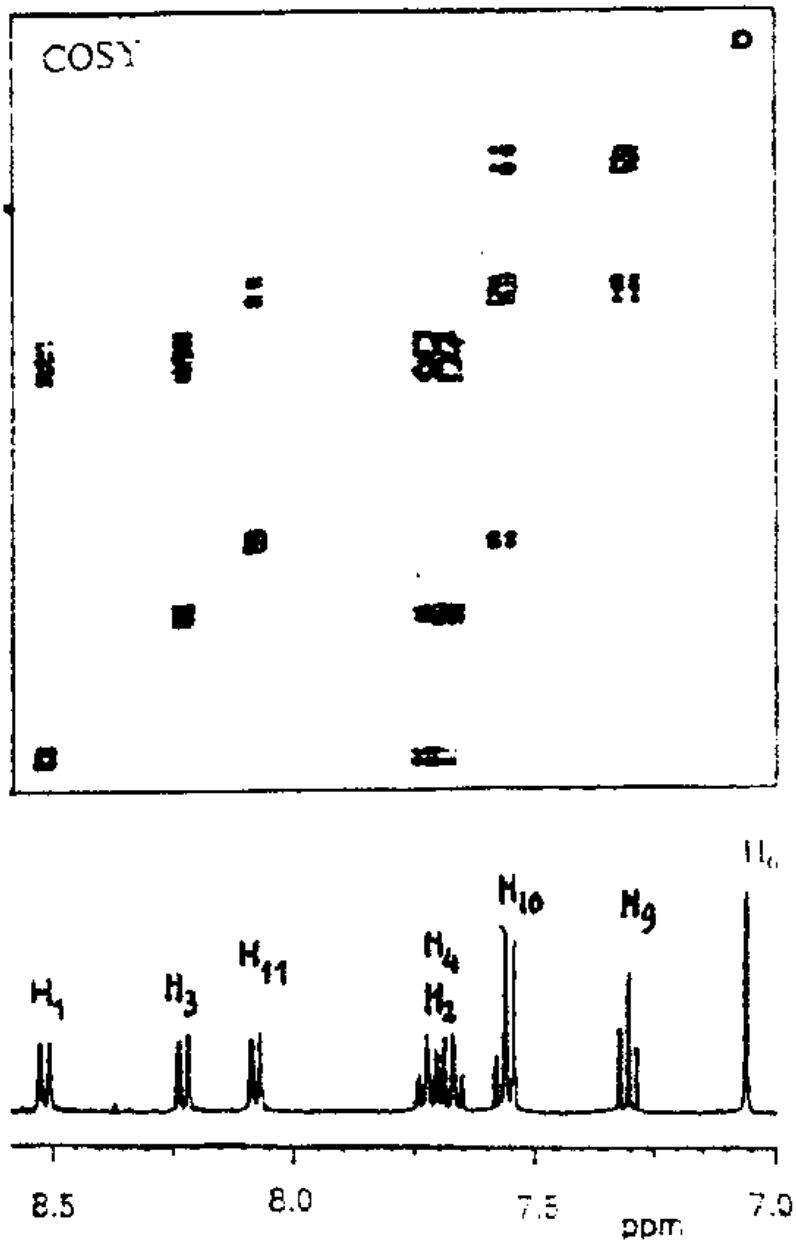


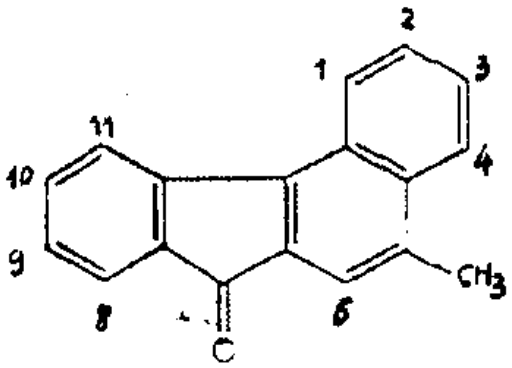
https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 33:**

Giải thích phổ CHTTIN $^1$H và COSY (hình 9.18) của hợp chất dưới đây:



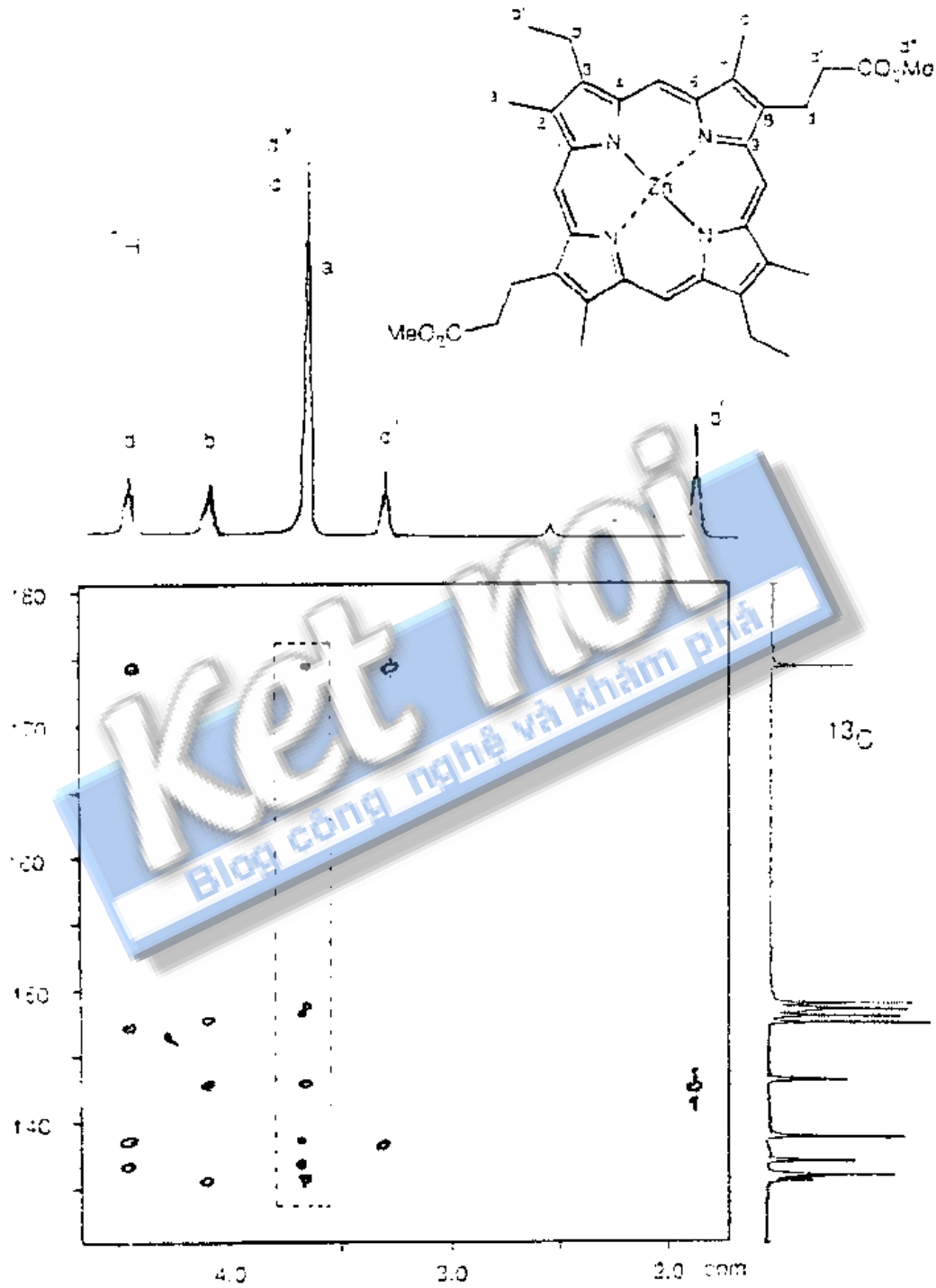

*Hình 9.18*



https://tieulun.hopto.org

**Bài tập 34:**

Giải thích phổ HETCOR (hình 9.19) của hợp chất dưới đây:




HETCOR

***Hình 9.19***

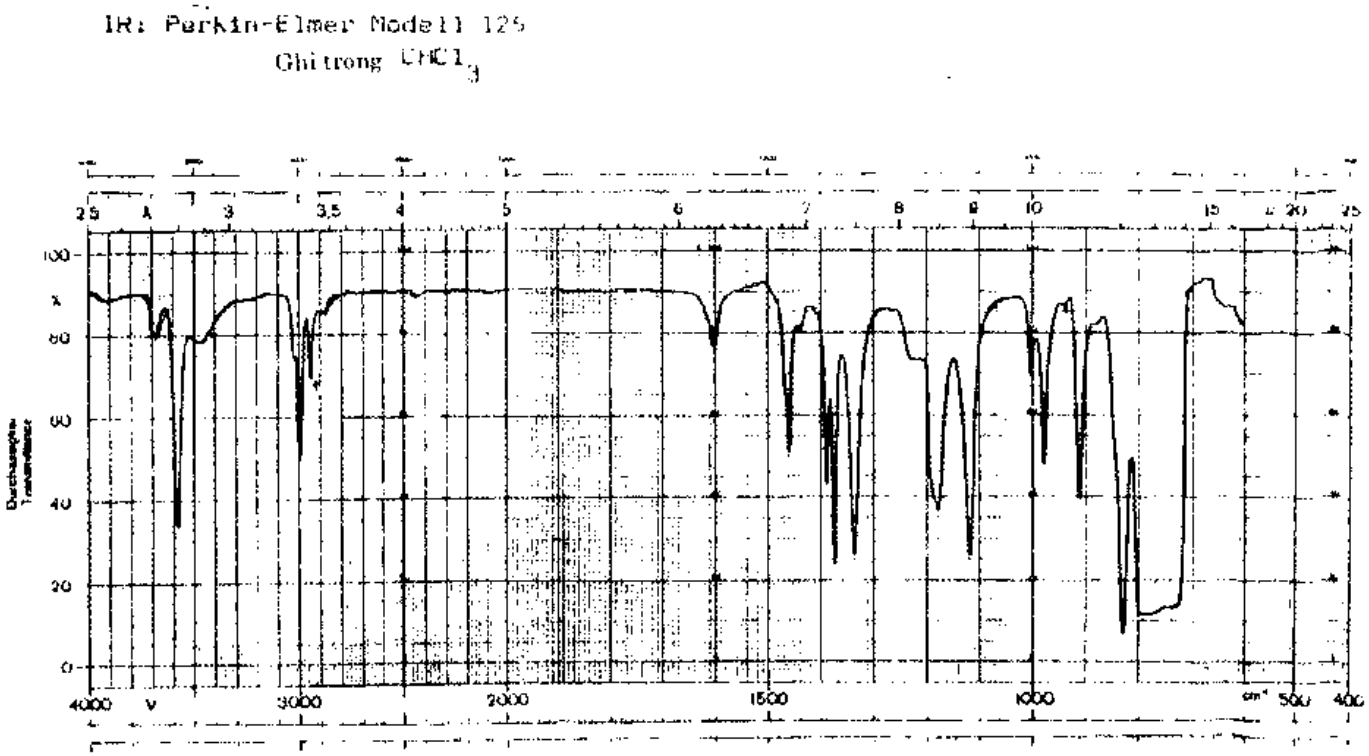
Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

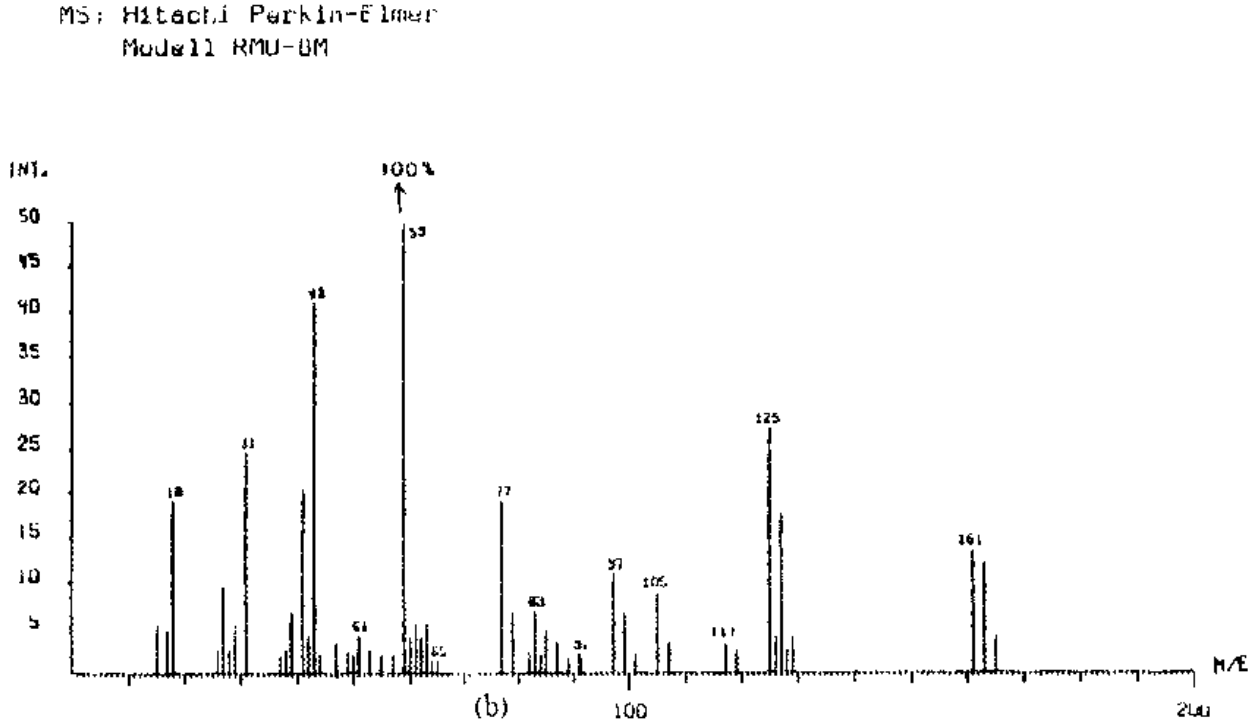
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 35:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có phổ ở hình 9.20a, b, c, d.




(a)



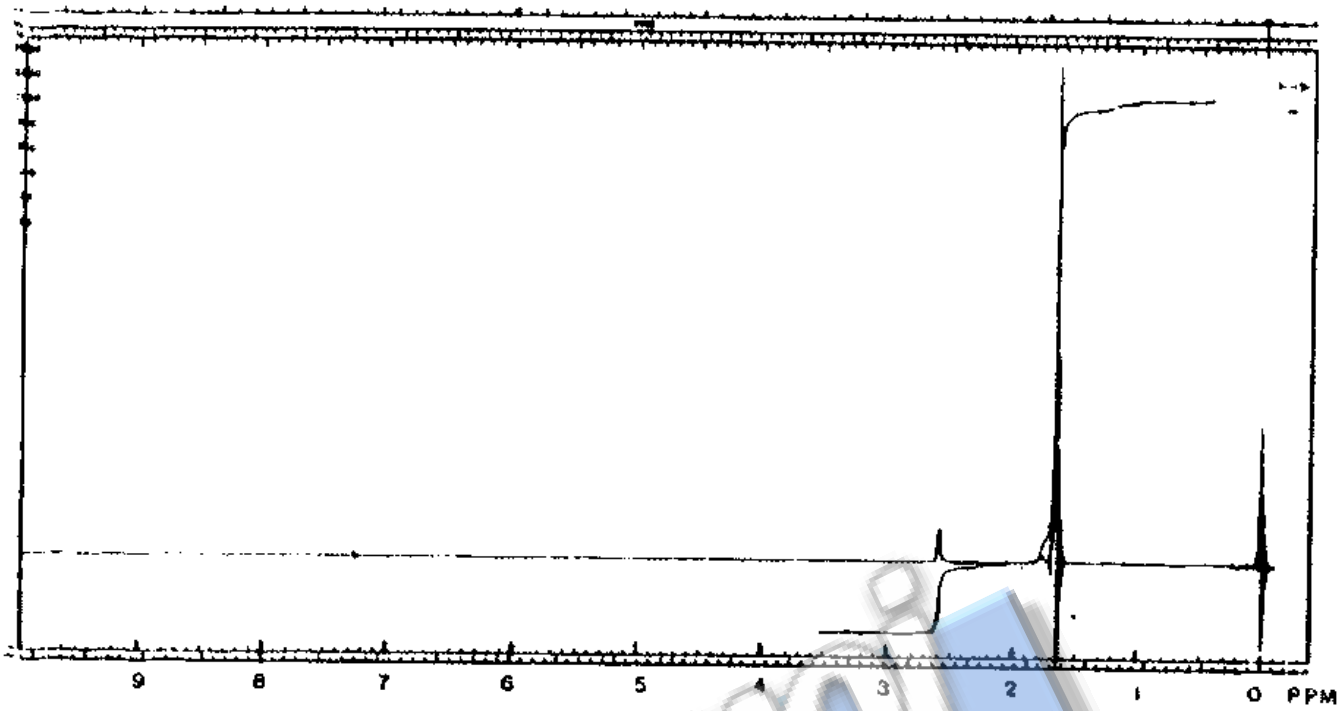

(b)

***Hình 9.20a, b***



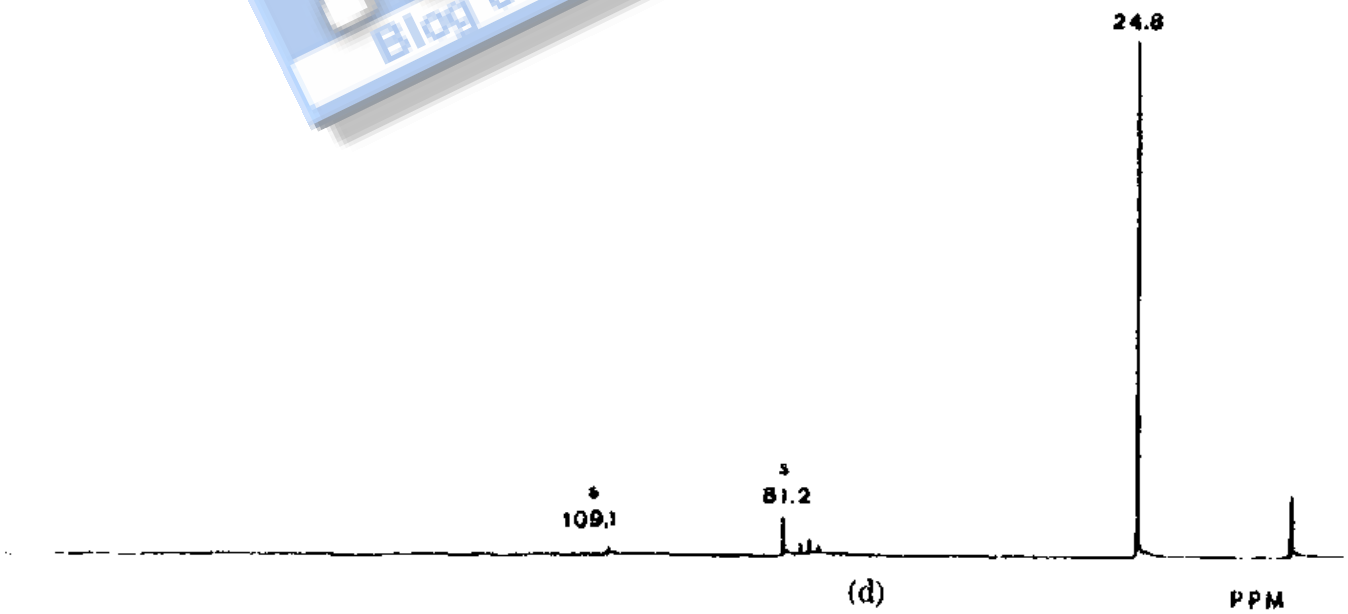
https://tieulun.hopto.org

$^1$H NMR: Varian Model HA-100
Sweep Width: 1000 Hz
Chi trong, $CDCl_3$




(c)

$^{13}$C-NMR: Varian Model XL-100
Chi trong $CDCl_3$




(d)

***Hình 9.20c, d***

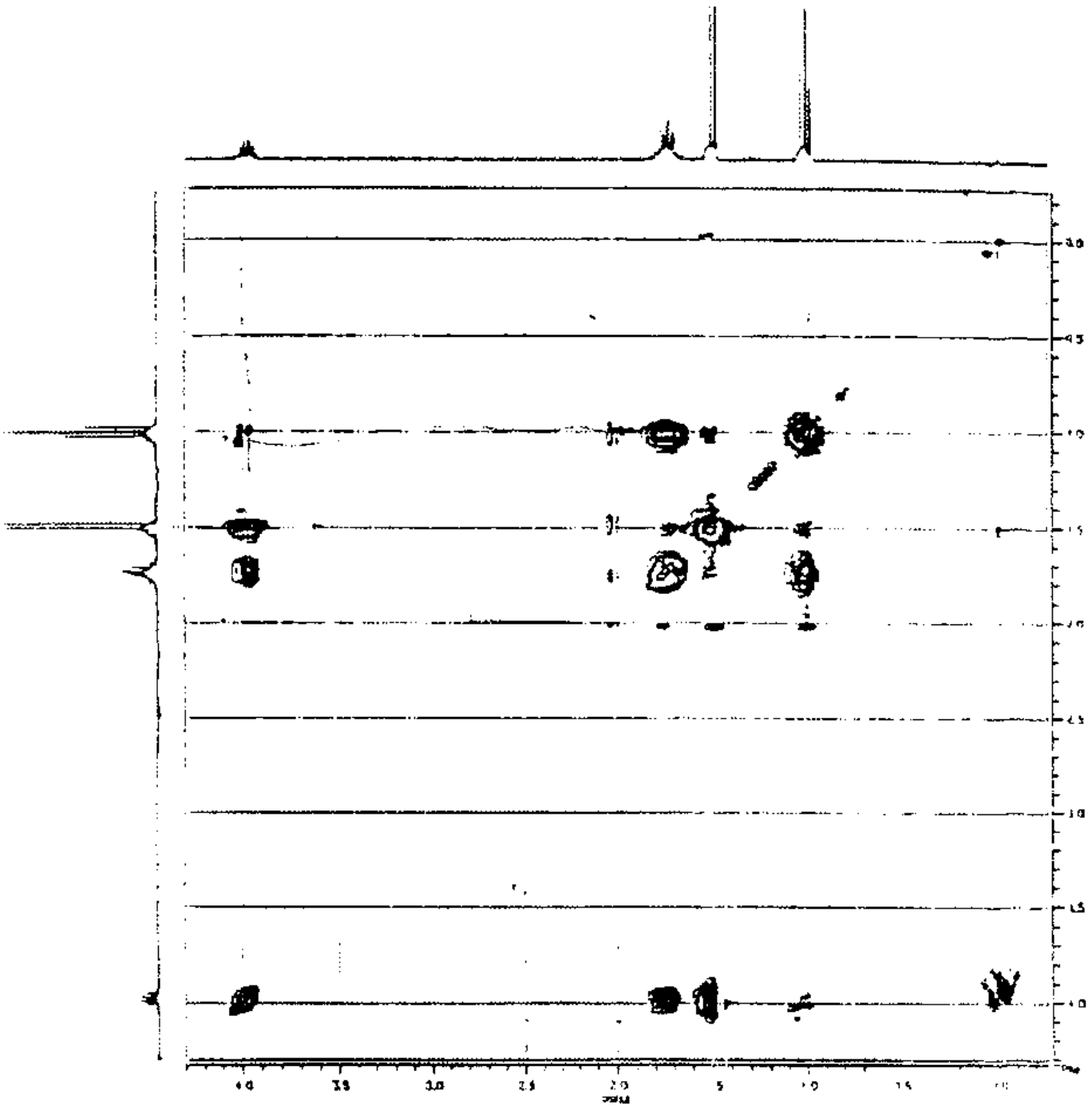
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 36:**

Xác định công thức cấu tạo của hợp chất có công thức cộng $C_4H_9Cl$, phổ COSY và HETCOR chỉ ra ở hình 9.21a, b.

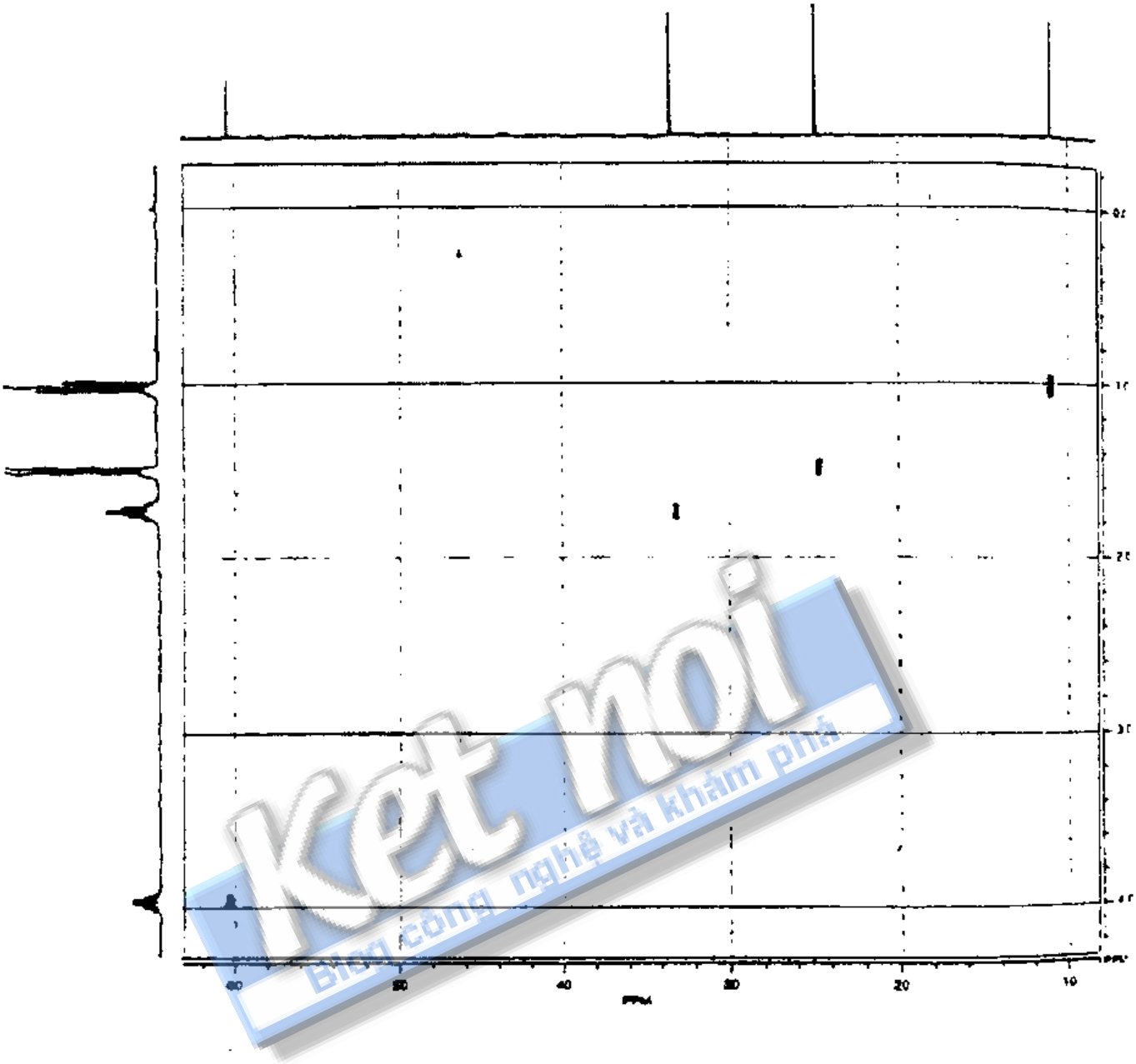


Phổ COSY

***Hình 9.21a***



https://tieulun.hopto.org




Phổ HETCOR

*Hình 9.21b*

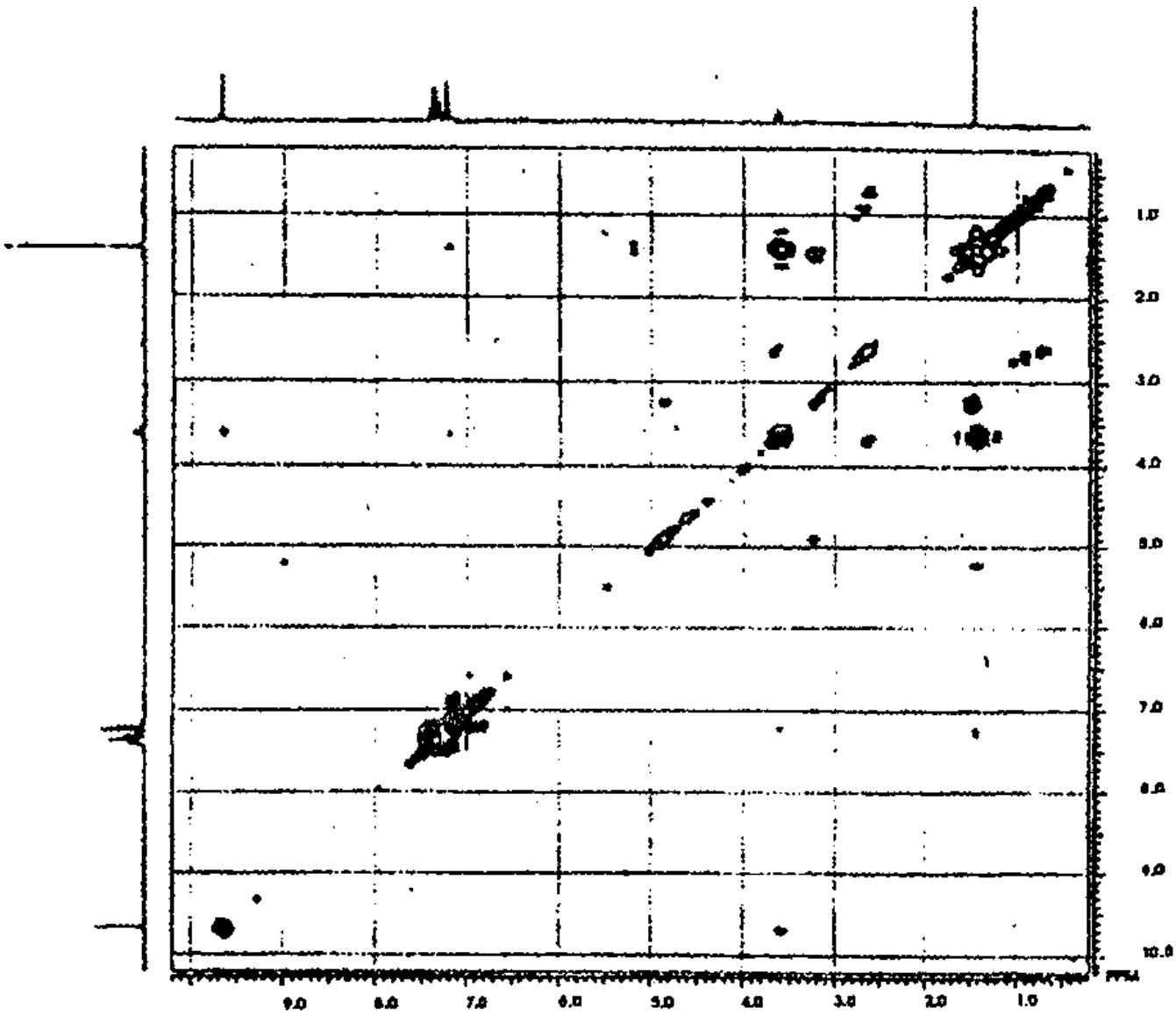
Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 37:**

Xác định công thức cấu tạo của chất có công thức phân tử $C_9H_{10}O$, phổ COSY và HETCOR chỉ ra ở hình 9.22a và 9.22b.



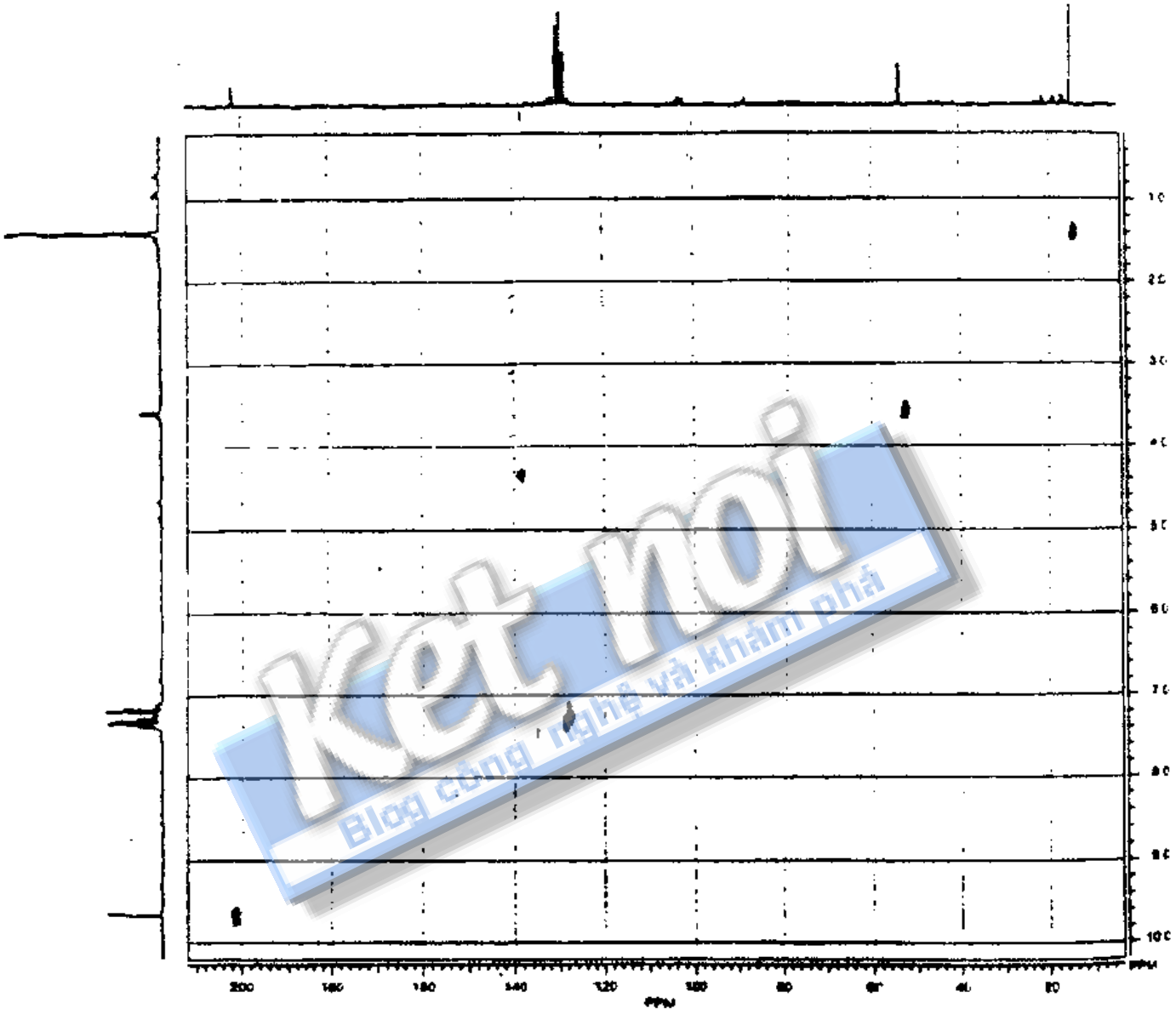

PPP

Phổ COSY

***Hình 9.22a***



https://tieulun.hopto.org




Phổ HETCOR

***Hình 9.22b***

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

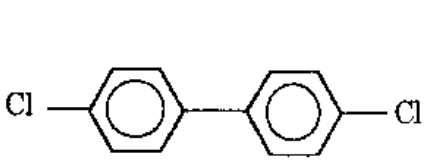
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 38:**

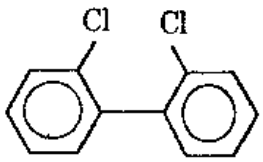
(1) Xác định cấu tạo của hai hợp chất amin có công thức cộng $C_7H_9N$ và phổ tử ngoại chỉ ra ở hình 9.23a.

(2) Xác định cấu tạo của hai hợp chất có công thức cộng $C_8H_8O_2$ và phổ tử ngoại chỉ ra ở hình 9.23b.

(3) Chất nào dưới đây tương ứng với đường nào trong phổ tử ngoại ở hình 9.23c.



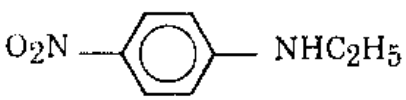

(A)



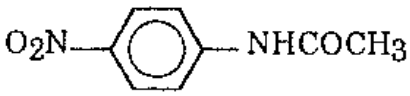

(B)

(4) Hãy chỉ ra đường cong phổ tương ứng trong phổ tử ngoại của O-aminophenol ghi trong các dung môi rượu, rượu axit và rượu kiềm (hình 9.23d).

(5) Hãy chỉ ra đường cong phổ tương ứng của các chất dưới đây (hình 9.23e).

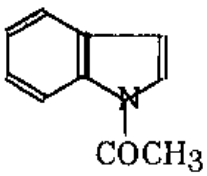



(A)

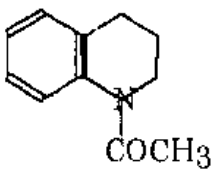



(B)

(6) Chất nào dưới đây tương ứng với đường cong phổ tử ngoại (hình 9.23f).

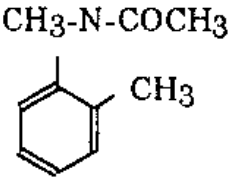



(A)




(B)

(C)

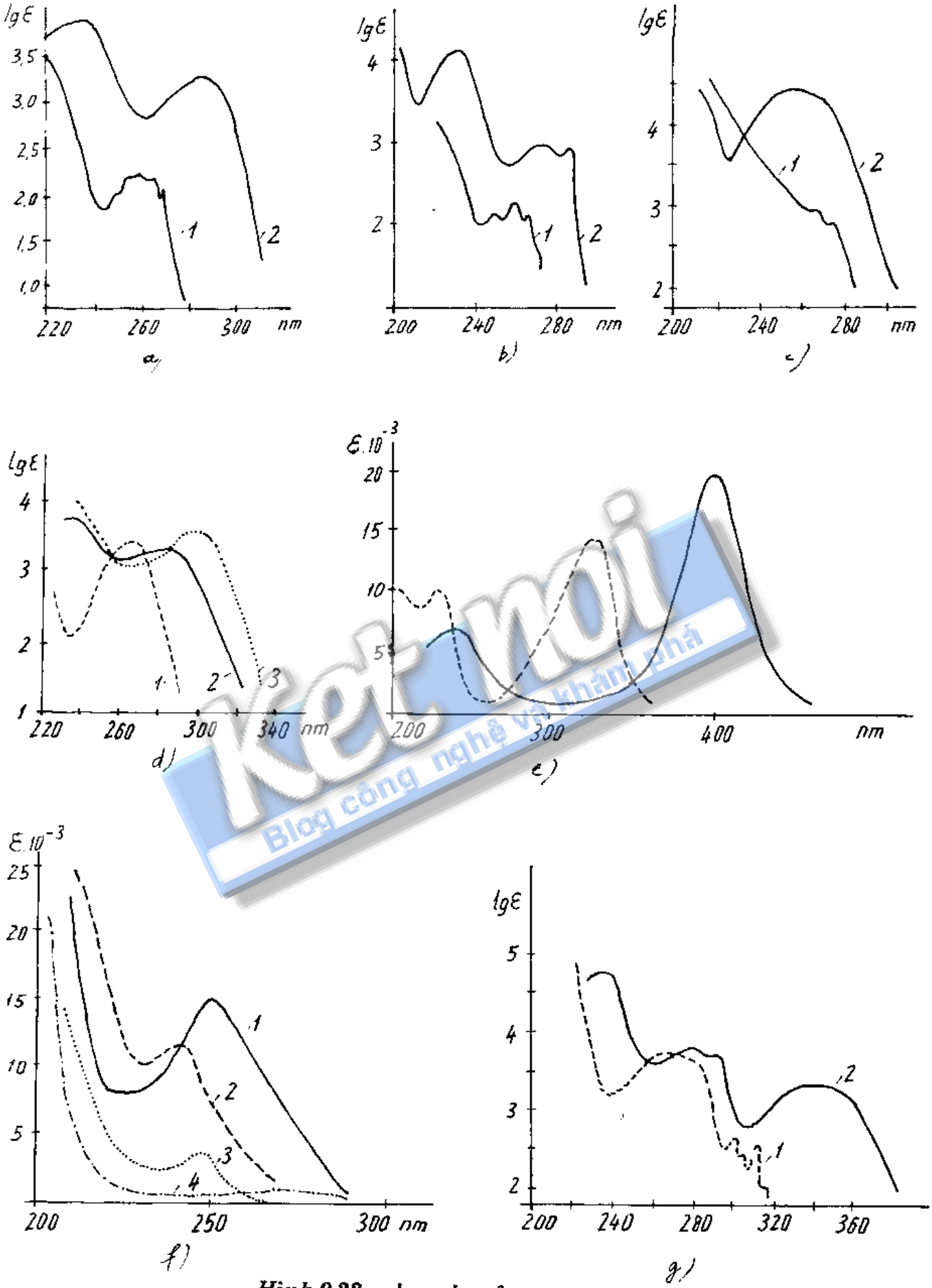



(D)

(7) Hãy chỉ ra đường cong phổ tương ứng của chất α - naphtylamin ghi trong dung môi rượu và rượu axit (hình 9.23g).



https://tieulun.hopto.org




**Hình 9.23 a, b, c, d, e, f, g**

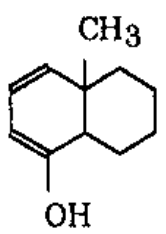
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

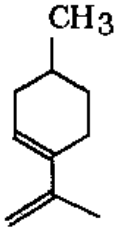
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**Bài tập 39:**

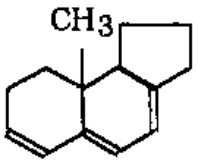
Tính cực đại hấp thụ phổ tử ngoại của các hợp chất sau:



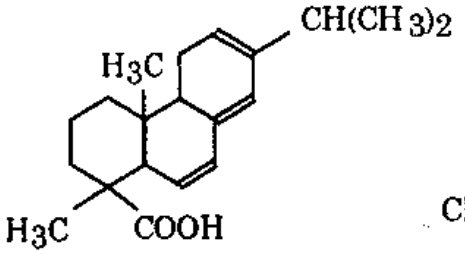

(A)



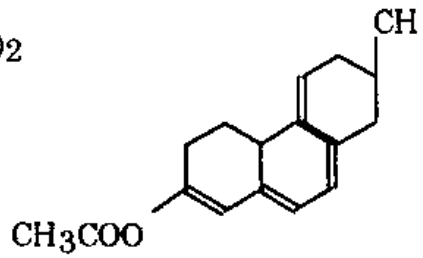

(B)



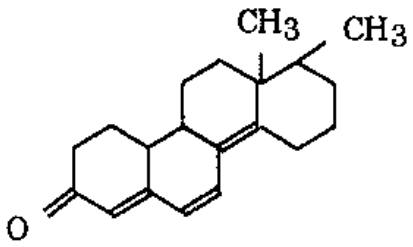

(C)



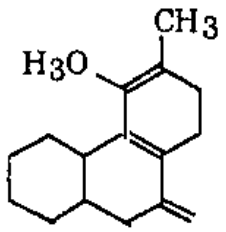

(D)



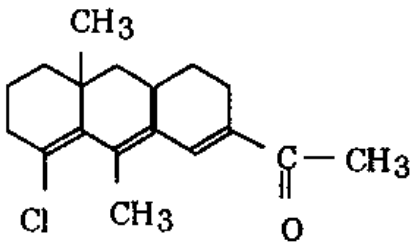

(E)



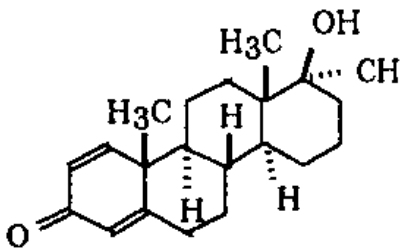

(F)



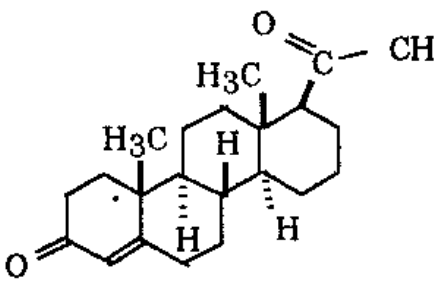

(G)




(H)




(I)



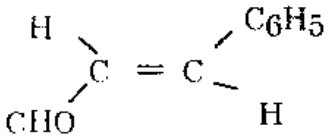

(K)



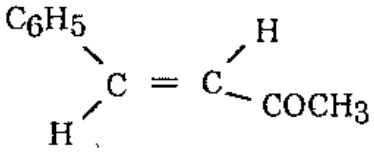
https://tieulun.hopto.org

## Bài tập 40

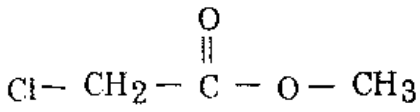
a) Tính độ chuyển dịch hóa học phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của các phân tử sau:



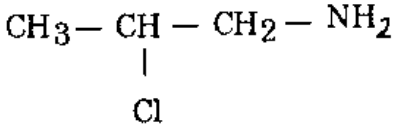
(A)



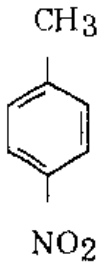
(B)



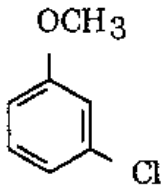
(C)



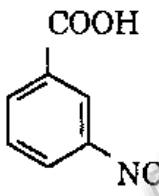
(D)



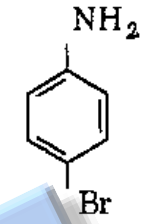
(E)



(F)



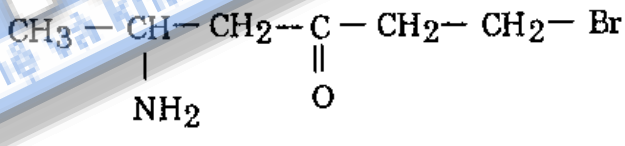
(G)



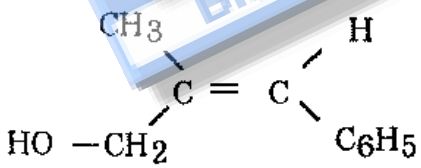
(H)

b) Tính độ chuyển dịch hóa học phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$ của các phân tử sau:

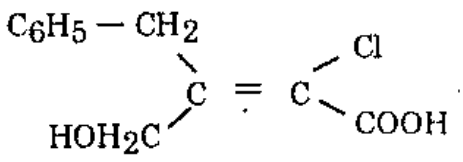
(A)



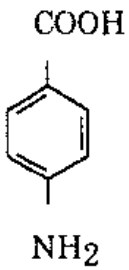
(B)



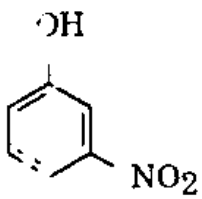
(C)



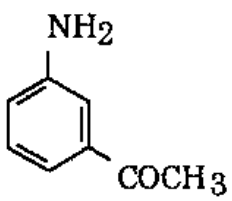
(D)



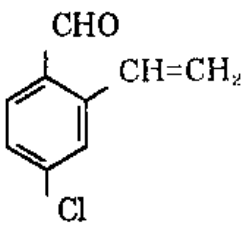
(E)



(F)



(G)



(H)

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Phụ lục

***Sự liên quan giữa cấu tạo phân tử và các dữ kiện phổ***

*(Trích dẫn theo tài liệu 2, 6, 24, 26)*

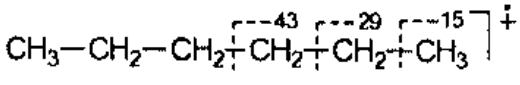
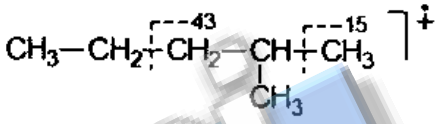
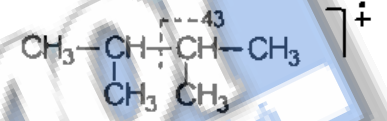
## Bảng 1. Hợp chất loại ankan C-C.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú | |
|---|---|---|---|
| IR | CH ht | H-C-Hal | 3010 $cm^{-1}$ |
| 2960-2850 $cm^{-1}$ | | $CH_3O$- | 2830-2815 $cm^{-1}$ |
| m | | $CH_3N$- | 2800 $cm^{-1}$ |
| | | -O-$CH_2$-O | 2780 $cm^{-1}$ |
| 1460 $cm^{-1}$ | $CH_3$ bd kdx | Nhóm $CH_2$ cạnh C=C hay nhân thơm hấp thụ ở 1440-1400 $cm^{-1}$. | |
| bd | $CH_2$ bd kdx | | |
| 1380 $cm^{-1}$ | $CH_3$ bd kdx | Nhóm *gem*-metyl có hai vạch. | |
| bd | C-C ht | Không có ý nghĩa thực tế, trừ nhóm *gem*-metyl. | |
| 1350-1100 $cm^{-1}$ | mạng xương | Tương tự: vùng này có dao động của =C, Ar, $NH_2$, NO. Dao động hoá trị của CS, SO, PC, CCl. | |
| 720 $cm^{-1}$ | | | |
| tb | | | |
| UV | | Không có ý nghĩa thực tế. | |
| $\lambda_{max}$<210 nm | | | |
| $^1$H-NMR | C-$CH_3$ | Triplet đặc trưng ở -$CH_2$-$CH_2$-$CH_3$ | |
| 0,8-1,2 ppm | C-$CH_2$-C | H- 0,3-0,8 ppm | |
| 1,1-1,8 ppm | C-CH-C | $J_{CH-CH}$ 6-7 Hz khi không quay. | |
| $^{13}$C-NMR | | Tính độ chuyển dịch hóa học: | |
| 0-50 ppm | >$^{13}$C< | $\delta$=-2,3+$\Sigma A_i$ (giá trị $A_i$ xem bảng 1.6 trang 95 ) | |
| | | $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$ | |
| | | $\delta_{C1}$=-2,3+$A_\alpha$(COOH)+$A_\alpha$($NH_2$)+$A_\alpha$($CH_2$)+$A_\beta$($CH_3$) | |
| | | $\delta_{C1}$=-2,3+20,1+28,3+9,1+9,4=**64,6 ppm.** | |
| | | $\delta_{C2}$=-2,3+$A_\alpha$($CH_3$)+$A_\alpha$(CH)+$A_\alpha$($NH_2$)+$A_\beta$(COOH) | |
| | | $\delta_{C2}$=-2,3+9,1+9,1+11,3+2=**29,2 ppm.** | |
| | | $\delta_{C3}$=-2,3+$A_\alpha$($CH_2$)+$A_\beta$(CH)+$A_\gamma$($NH_2$)+$A_\gamma$(COOH) | |
| | | $\delta_{C3}$=-2,3+9,1+9,4-5,1-2,8=**8,3 ppm.** | |
| MS | Ion phân tử | *n*-ankan | yếu |
| | | *i*-ankan | rất yếu |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 1 (tiếp theo)*

| Vị trí | Xếp loại | | Ghi chú |
|---|---|---|---|
| | Phân mảnh | *n*-ankan | m/e= 29,43,57,71,85...14*n*+1 |
| | | | cực đại ở m/e=43 hay 57 |
| | | | cực tiểu ở m/e=M-15 |
| | | *i*-ankan | m/e=29,43,57,71,85... |
| | | monoxiclan | m/e=27,41,55,69...14*n*+1 |
| | Chuyển vị | *n*-ankan | Không có |
| | |  | $M^+$ (I=20%) |
| | |  | $M^+$ (I<5%) |
| | |  | $M^+$ (I<5%) |

## Bảng 2. Hợp chất loại anken C=C.

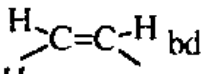
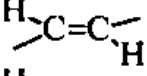
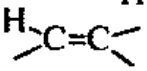
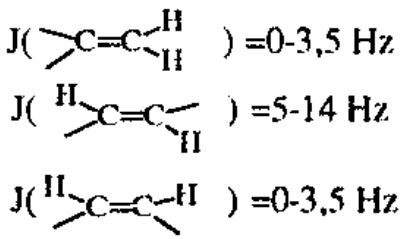
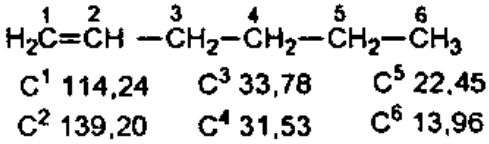
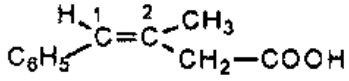
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú | |
|---|---|---|---|
| IR | | Thường nhiều đỉnh. | |
| 3100-2975 cm$^{-1}$ | =CH ht | Vắng ở hợp chất nối đôi thế 4 lần. | |
| bd | | | |
| 1690-1640 cm$^{-1}$ | C=C ht | Ít thấy nếu thế 4 lần. | |
| tb | | Vắng ở hợp chất đối xứng cao. | |
| | | Mạnh ở O-C=C và N-C=C. | |
| | | Loại thế có thể xác định được: | |
| | | Tương tự: C=O liên hợp | |
| | | N-H bd | |
| | | C=N ht | |
| | | N=O ht | |
| | | Enol: C=C | 1605 cm$^{-1}$ |
| | | C=O | 1640 cm$^{-1}$ |
| | | Đien không liên hợp 2 đỉnh ở | 1650 và 1600 cm$^{-1}$ |
| | | Polien liên hợp: đỉnh rộng ở | 1650-1580 cm$^{-1}$ |

Blog công nghệ khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*Bảng 2 (tiếp theo)*

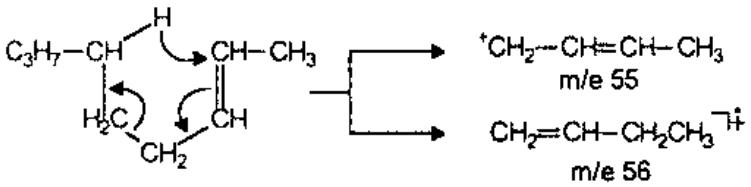
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| 1420-1290 cm $^{-1}$ | =CH bd | Không có ý nghĩa thực tế. |
| y | (trong mặt phẳng) | |
| 990-675 cm $^{-1}$ | =CH bd | Đôi khi có hai đỉnh. |
| m | (ngoài mặt phẳng) | |
| 915-905 cm $^{-1}$ | $-CH=CH_2$ bd | |
| 895-885 cm $^{-1}$ | $>C=CH_2$ bd | |
| 690±15 cm $^{-1}$ |  bd | Tương tự $-CH_2-C=C$ bd 1445-1430 cm $^{-1}$ |
| 970-960 cm $^{-1}$ |  bd | |
| 840-790 cm $^{-1}$ |  bd | |
| UV | >210 nm | Nối đôi biệt lập; có nhiều nhóm thế hấp thụ trên 210 nm. |
| R-(CH=CH)$_n$-R | | |
| n=2 | 217 nm | |
| n=3 | 275 nm | Nối đôi liên hợp hấp thụ trên 220 nm (lgε=4-5), tăng theo số nối đôi. |
| n=4 | 310 nm | |
| $^1$H-NMR | C=C-H | Hằng số tương tác spin-spin: |
| 4,5-8 ppm | |  |
| $^{13}$C-NMR | >C=C< |  |
| 100-150 ppm | | Tính độ chuyển dịch hóa học: $\delta=123,3+\Sigma A_i+\Sigma A_{i\alpha}+$ hiệu chỉnh ($A_i$, $A_{i\alpha}$, hiệu chỉnh: xem bảng 4.7 trang 96) |
| | |  |
| | | $\delta_C=123,3+A_\alpha(C_6H_5)+A_{\alpha\alpha}(CH_3)+A_{\alpha\alpha}(CH_2)+$ $+A_{\beta\alpha}(COOH)+$hiệu chỉnh vicinal. |
| | | $\delta_{C1}=123,3+12,5-7,9-7,9+0+vic=$ $=119,7+2,5=$**122,2 ppm.** |
| | | $\delta_C=123,3+A_\alpha(CH_3)+A_\alpha(CH_2)+A_\beta(COOH)+$ $+A_{\alpha\alpha}(C_6H_5)$ |
| | | $\delta_{C1}=123,3+10,6+10,6+0-11,0=$**133,5 ppm.** |



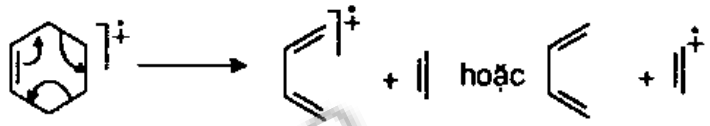
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 2 (tiếp theo)*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| MS | Ion phân tử | Mạnh m/e=14*n* |
| | Phân mảnh | m/e=27,41,55,69,83...14*n*-1 |
| | Chuyển vị | Thường có chuyển vị: |

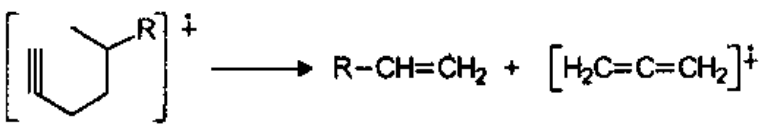



Trong xiclohexen thường có phản ứng Retro-Diels-Alder:




## Bảng 3. Hợp chất loại ankin C≡C.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | Rất nét. Vắng ở hợp chất nối ba thế 2 lần. Tương tự có mặt OH, $NH_2$. |
| 3300 $cm^{-1}$ | ≡CH ht | |
| 2260-2100 $cm^{-1}$ | C≡C ht | Thường nét, vắng ở hợp chất đối xứng cao. Tương tự: X≡Y, X=Y=Z. |
| 700-600 $cm^{-1}$ | ≡C-H bd | Vắng ở hợp chất nối ba thế 2 lần. Không có giá trị thực tế. |
| UV | | Thường có nhiều đỉnh hấp thụ yếu |
| 210 nm | | 240 (lgε=1-2) |
| $^{1}$H-NMR | C≡C-H | $J_{CH\ C\equiv CH}$ =2-3 Hz |
| 2,0-3,2 ppm | | $CH_3$-C≡CH 1,8 ppm |
| | | -$CH_2$-C≡C 2,0 ppm |
| $^{13}$C-NMR | -C≡C- | ≡C-H 65-80; ≡$^{*}$C-C 70-90; -$^{*}$C≡C-O- 20-35; -C≡$^{*}$C-O- 85-95; ≡$^{*}$C-C-S- 65-75 |
| 20-100 ppm | | |
| MS | Ion phân tử | Yếu, vắng ở 1-ankinen |
| | Ion đặc trưng | m/e 39,53,67 |
| | Chuyển vị | |

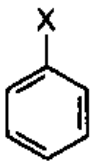
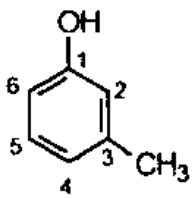




https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

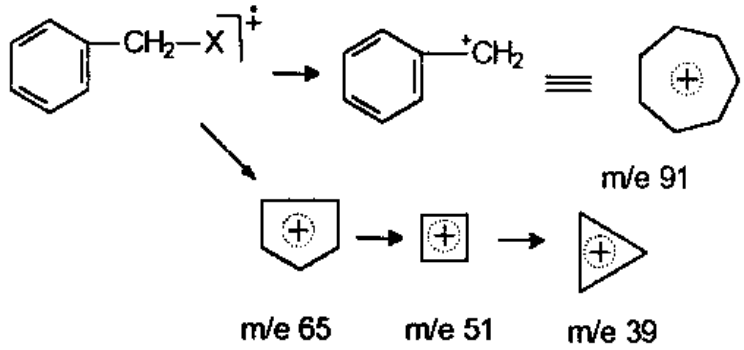
## Bảng 4. Hợp chất loại thơm.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR<br>3080-3030 $cm^{-1}$ | Ar-H ht | Trong vùng này có dao động =C-H ht, HC-Hal ht, OH liên hợp ht. |
| 2000-1660 $cm^{-1}$<br>y | Dao động tổ hợp | Chỉ xuất hiện ở nồng độ cao |
| 1625-1575 $cm^{-1}$<br>tb | Bộ xương | Các đỉnh tách ra. Đỉnh ở 1500 $cm^{-1}$ đôi khi vắng, nhưng có cường độ cao hơn đỉnh ở 1600 $cm^{-1}$. |
| 1320-950 $cm^{-1}$ | Ar-H bd | Thường nhiều đỉnh, không có ý nghĩa giải phổ. |
| 1450-1440 $cm^{-1}$ | Bộ xương | |
| 900-735 $cm^{-1}$ | Ar-H bd (ngoài mặt phẳng) | 1 đến 3 đỉnh. Có khả năng xác định loại thế (xem bảng 4a). |
| UV<br>205-260 nm ($lg\varepsilon$=4)<br>260-300 nm ($lg\varepsilon$=2,5-3,5) | | Benzen: 255 nm ($lg\varepsilon$=2,5)<br>Toluen: 262 nm ($lg\varepsilon$=2,3)<br>Phenol: 275 nm ($lg\varepsilon$=3,7)<br>Anilin: 284 nm ($lg\varepsilon$=3,2)<br>Axit benzoic: 271 nm ($lg\varepsilon$=2,9), 279 nm ($lg\varepsilon$=2,7)<br>Diphenyl: 250 nm ($lg\varepsilon$=4,2)<br>Naphtalen:275 nm ($lg\varepsilon$=3,8), 319 nm ($lg\varepsilon$=1,0) |
| $^1$H-NMR<br>6,5-8,5 ppm | Ar-H | Hằng số tương tác spin-spin:<br>$J_{ortho}$ = 7-10 Hz<br>$J_{meta}$ = 2-3 Hz<br>$J_{para}$ = 0-1 Hz |
| $^{13}$C-NMR<br>110-150 ppm |  | Tính độ chuyển dịch hóa học:<br>$\delta$=128,5+$\Sigma A_i$ ($A_i$ : xem bảng 4.9 trang 98)<br>  <br>$\delta_{C1}$=128,5+$A_i$(OH)+$A_m$($CH_3$)=<br>=128,5+26,9+0=**155,4 ppm.**<br>$\delta_{C2}$=128,5+$A_o$(OH)+$A_o$($CH_3$)=<br>=128,5-12,7+0,8=**116,6 ppm.**<br>$\delta_{C3}$=128,5+$A_i$($CH_3$)+$A_m$(OH) =<br>=128,5+9,3+1,4=**139,2 ppm.**<br>$\delta_{C4}$=128,5+$A_p$(OH)+$A_o$($CH_3$)=<br>=128,5+9,3-7,3=**130,5 ppm.** |

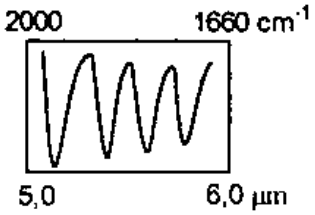
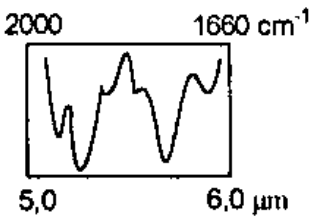
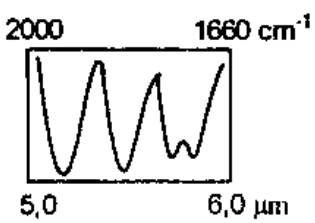


https://tieulun.hopto.org

*Bảng 4 (tiếp theo)*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| | | $\delta_{C5}$=128,5+$A_m$(OH)+$A_m$($CH_3$)= =128,5-1,4+0=**129,9 ppm.** $\delta_{C6}$=128,5+$A_o$(OH)+$A_p$($CH_3$)= =128,5-12,7-2,9=**112,9 ppm.** |
| MS | Ion phân tử | Rất mạnh, thường là vạch cơ bản. |
| | Phân mảnh | m/e 39,51,65,66,75-78,90,91,92 |
| | |   |
| | Chuyển vị | Ở các hợp chất thơm thế xuất hiện chuyển vị McLafferty: |

## Bảng 4a. Phổ hồng ngoại của benzen thế ($cm^{-1}$)

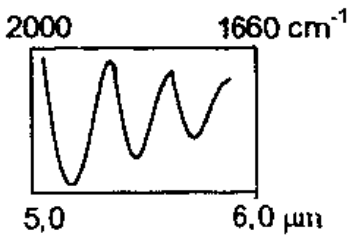
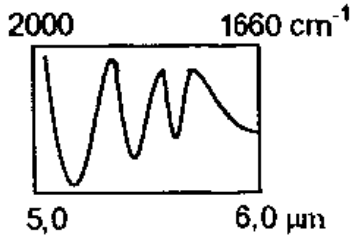
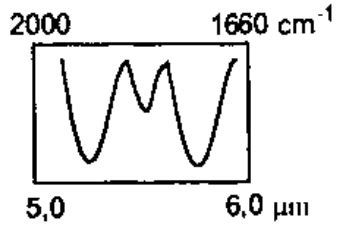
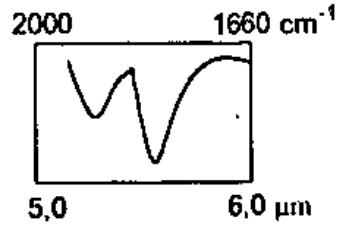
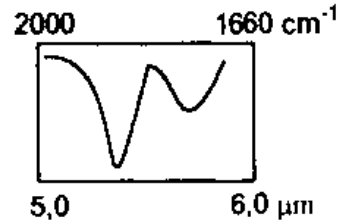
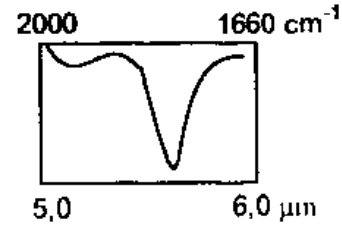
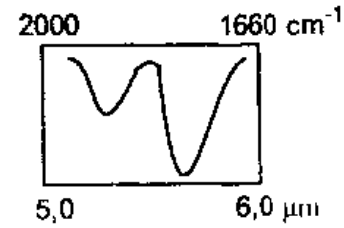
| Loại thế | Ar-H bđ (mặt phẳng) | Ar-H bđ (ngoài mặt phẳng) | Dao động tổ hợp 2000-1660 $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Mono | 1170-1125 y<br>1110-1070 y<br>1070-1000 y<br>1000-960 y | 910-890 m<br>(đôi khi vắng)<br>770-730 m<br>710-690 m |   |
| o-Đi | 1225-1175 y<br>1125-1090 y<br>1070-1000 y<br>1000-960 y | 770-735 m |   |
| m-Đi | 1175-1125 y<br>1110-1070 y<br>1070-1000 y | 900-860 bđ<br>810-750 m<br>725-680 bđ<br>(đôi khi vắng) |   |

Học 101 Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

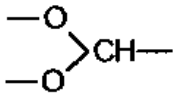
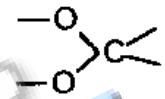
*Bảng 4a (tiếp theo)*

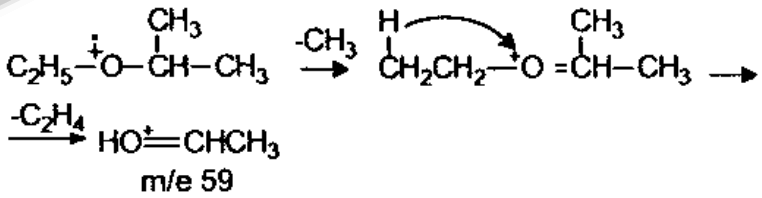
| Loại thế | Ar-H bd (mặt phẳng) | Ar-H bd (ngoài mặt phẳng) | Dao động tổ hợp 200-1660 $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| p-Đi | 1225-1175 y<br>1125-1090 y<br>1070-1000 y<br>1000-960 y | 860-800 m |  |
| 1,2,3-Tri | 1175-1125 y<br>1110-1070 y<br>1070-1000 y<br>1000-960 y | 810-750 m<br>725-680 bđ<br>(đôi khi vắng) |  |
| 1,2,4-Tri | 1225-1175 y<br>1175-1125 y<br>1125-1090 y<br>1070-1000 y<br>1000-960 y | 900-860 bđ<br>860-800 m |  |
| 1,3,5-Tri | 1175-1125 y<br>1070-1000 y | 900-860 bđ<br>865-810 m<br>730-690 m |  |
| 1,2,3,4-Tetra | | 820-800 m |  |
| 1,2,3,5-Tetra | | 860-840 bđ |  |
| Penta | | 900-860 |  |



https://tieulun.hopto.org

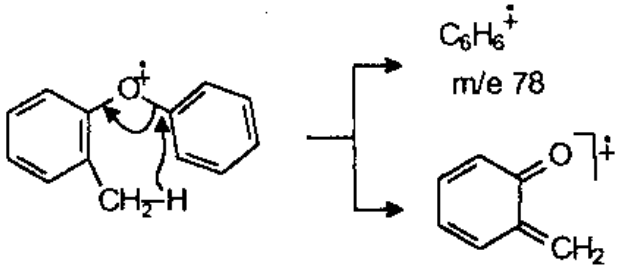
## Bảng 5. Hợp chất loại ete C-O-C.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| 1275-1020 $cm^{-1}$ | C-O ht | 1150-1070 $cm^{-1}$ -C-O-C- htb |
| m | | 1275-1200 $cm^{-1}$ |
| | | 1075-1020 $cm^{-1}$ -C-O-C; Ar-O-C ht |
| | | Trong vùng này còn có: C-O ht của ancol, axit cacboxylic, este, NO ht, C-S ht. |
| UV | | |
| <210 nm | | |
| $^1$H-NMR | $CH_3$-O | Đơn vạch |
| 3,3-4,0 ppm | -$CH_2$-O- | $CH_3OAr$: 3,8 ppm, đơn vạch |
| | | C-$CH_2OAr$: 4,1-4,6 ppm |
| $^{13}$C-NMR | $CH_3O$- | |
| 40-70 ppm | -$CH_2$-O- |   |
| | | 90-100 ppm 95-105 ppm |
| MS | Ion phân tử | Mạch thẳng: nhỏ, $(M-1)^+$ thường mạnh. |
| | | Thơm: mạnh |
| | Phân mảnh | m/e 31,45,59,73...14*n*-3 |
| | | Vạch cơ sở ở ete mạch thẳng do phá vỡ ở vị trí α,β đối với nguyên tử oxi. |
| | Chuyển vị | Ở ete mạch thẳng, chuyển vị 1,3: |



m/e 59

Ở ete mạch thơm, chuyển vị *ortho*:



m/e 78

m/e 106

Ketnoi Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## Bảng 6. Hợp chất loại ancol, phenol.

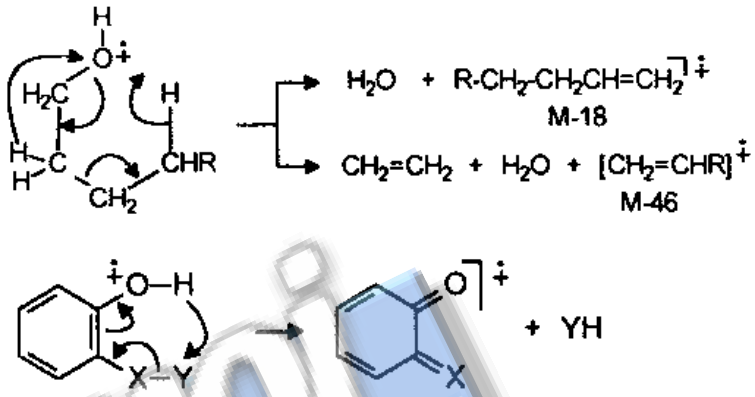
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | OH ht | 3670-3500 $cm^{-1}$, nhóm OH tự do, đỉnh nhọn (ghi trong dung môi ít phân cực $CCl_4$, $CHCl_3$). |
| 3670-2500 $cm^{-1}$ | | 3640 $cm^{-1}$ : ancol bậc 1 |
| | | 3630 $cm^{-1}$ : ancol bậc 2 |
| | | 3620 $cm^{-1}$ : ancol bậc 3 |
| | | 3610 $cm^{-1}$ : phenol |
| | | 3550 $cm^{-1}$ : axit cacboxylic |
| | | 3600-3200 $cm^{-1}$ : OH liên hợp ngoại phân tử, cường độ phụ thuộc vào nồng độ |
| | | 3600-3450 $cm^{-1}$ : OH đime, đỉnh nhọn |
| | | 3400-3200 $cm^{-1}$ : OH polime, đỉnh rộng |
| | | 3600-3500 $cm^{-1}$ : OH liên hợp nội phân tử khép vòng càng cua. Cường độ không phụ thuộc vào nồng độ |
| | | 3600-3500 $cm^{-1}$ : O-H...O-H |
| | | 3200-2500 $cm^{-1}$ : OH...O=C, đỉnh thường khó nhận |
| | | Trong vùng này còn có NH ht, CH ht |
| 1500-1250 $cm^{-1}$ | OH bd (trong mặt phẳng) | Không có ý nghĩa thực tế. |
| 1300-1000 $cm^{-1}$ | C-O ht | Rất rõ. Rất nhạy đối với mạch nhánh, nhóm thế và nối đôi ở vị trí α. |
| | | 1250 $cm^{-1}$ : axit cacboxylic |
| | | 1200 $cm^{-1}$ : phenol |
| | | 1150 $cm^{-1}$ : *tert*-ancol |
| | | 1100 $cm^{-1}$ : *sec*-ancol |
| | | 1050 $cm^{-1}$ : ancol bậc 1 |
| | | Trong vùng này còn có: C-O ht của este, ete, NO, C=S. |
| UV | | |
| $\lambda_{max}$<210 nm | ancol | $CH_3OH$, $C_2H_5OH$: dung môi đo phổ tử ngoại. |
| $\lambda_{max}$>250 nm | phenol | |
| $^1$H-NMR | OH | ancol 0,5-5,5 ppm |
| 0,5-16 ppm | | phenol 4,5-7,0 ppm |
| $^{13}$C-NMR | -C-O | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ |
| 50-70 ppm | | 13,7 19,3 31,9 65,7 |
| MS | Ion phân tử | Ancol: nhỏ, thường vắng ở ancol bậc 1 và nhánh. trong trường hợp này xuất hiện M-18 và M-15. |
| | | Phenol: rõ, nhưng vạch (M-1)' còn hiện rõ hơn. |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 6 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| | Phân mảnh | Ancol: m/e=31,45,59, M-46, M-33. M-18 |
| | | Ancol bậc 1: m/e=31,45,59 |
| | | Ancol bậc 2: m/e=31,45,59 |
| | | Ancol bậc 3: m/e=31,45,59 |
| | Chuyển vị | Ancol: tách nước M-18 |
| | | Phenol: nhóm thế *ortho* thuận lợi cho chuyển vị McLafferty |




## Bảng 7. Hợp chất loại andehit -CH=O.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 2880-2650 cm$^{-1}$ | -CH=O ht | Thường có 2 đỉnh ở 2820 cm$^{-1}$ và 2720 cm$^{-1}$. Trong vùng này còn có : $CH_3$ ht, $CH_3N$ ht, -O-$CH_2$-O ht |
| 1730-1650 cm$^{-1}$ | C=O ht | 1730 cm$^{-1}$ : andehit thẳng |
| | | 1700 cm$^{-1}$ : andehit thơm |
| | | 1690 cm$^{-1}$ : andehit không no |
| | | 1675 cm$^{-1}$ : andehit không no |
| | | 1660 cm$^{-1}$ : H-C=O...H |
| | | Trong vùng này còn có: C=O ht của các hợp chất cacbonyl khác. |
| 1440-1160 cm$^{-1}$ | | Thường nhiều đỉnh, không có ý nghĩa thực tế. |
| UV | $n \rightarrow \pi^*$ | Do cường độ nhỏ thường khó quan sát |
| 270-300 nm (lgε=1-1,5) | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Andehit không no α, β |
| | | 210-235 nm (lgε=3,7-4,3) |
| | | 310-325 nm (lgε=1-1,8) |
| | | Andehit thơm (một nhân thơm) |
| | | 250 nm (lgε=4-4,5) |
| | | 280 nm (lgε=3) thường bị đỉnh 250 nm che lấp |

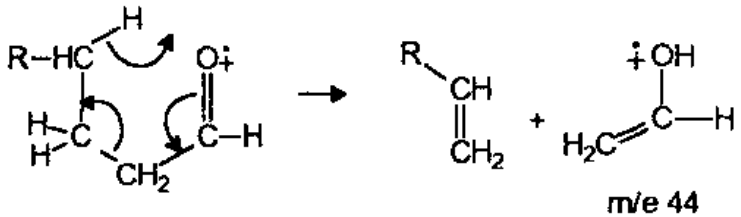
Kết Nối Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

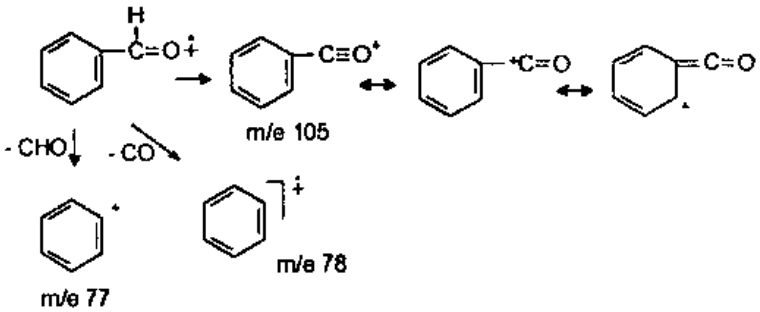
*Bảng 7 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| $^{1}$H-NMR | | |
| 2,0-2,5 ppm | -$CH_2$-C=O | $J_{CH_3-CH=O}$ =1-3 Hz |
| 9,4-11,0 ppm | -CH=O | Andehit không no |
| | | H-C=C-C=O 6,5-7,2 ppm |
| | | Andehit thơm |
| $^{13}$C-NMR | | R-CH=O >C=C-*CH=O |
| 180-220 ppm | >$^{13}$C=O | 195-210 185-210 |
| MS | Ion phân tử | Có mặt ở các andehit mạch thẳng với cường độ nhỏ, còn andehit thơm có cường độ mạnh, thường kèm theo vạch (M-1)$^+$. |
| | Phân mảnh | m/e=M-1,M-18,M-28... |
| | | Vạch cơ bản ở andehit thẳng thường xuất hiện qua chuyển vị McLafferty, ở andehit thơm chủ yếu là M$^+$ và (M-1)$^+$. |
| | Chuyển vị | Andehit mạch thẳng có chuyển vị McLafferty: |




m/e 44

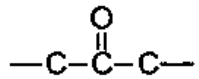
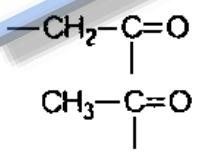
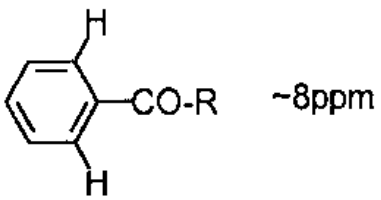
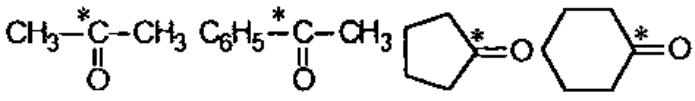
Andehit thơm:






https://tieulun.hopto.org

## Bảng 8. Hợp chất loại xeton -C-C(=O)-C-.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR<br>1780-1550 cm$^{-1}$<br>m | >C=O ht |  <br>1780-1700 cm$^{-1}$<br>1780 cm$^{-1}$ : xeton vòng 4<br>1745 cm$^{-1}$ : xeton vòng 5<br>1735 cm$^{-1}$ : α-halogenxeton<br>1720 cm$^{-1}$ : α-dixeton, đôi khi có 2 đỉnh<br>1715 cm$^{-1}$ : xeton mạch thẳng no, xeton vòng 6<br>1705 cm$^{-1}$ : xeton vòng 7<br>1675 cm$^{-1}$ : α-dixeton enol hoá<br>1650 cm$^{-1}$ : β-đixeton enol hoá<br>1615 cm$^{-1}$ : β-dixeton vòng càng cua<br>C=C ht 1605 cm$^{-1}$<br>Trong vùng này còn có: C=O ht của hợp chất cacbonyl, C=C ht, C=N ht, NO ht |
| 1325-1075 cm$^{-1}$<br>bd | | Thường có nhiều đỉnh, không có ý nghĩa thực tế. |
| UV<br>270-300 nm<br>(lgε=1-1,5) | n → π* | Do cường độ hấp thụ nhỏ nên ít quan sát thấy.<br>Xeton α, β-không no cho hấp thụ ở:<br>210-235 nm (lgε=3,7-4,3) tương ứng π→π*<br>310-325 nm (lgε=1-1,8) tương ứng n→π*<br>Xeton thơm chứa 1 nhân thơm: 250 nm (lgε=4-4,5), 289 nm (lgε=3) thường bị che lấp bởi đỉnh 250 nm. |
| $^1$H-NMR<br>2,0-2,5 ppm |  | Đơn vạch<br>Xeton không no:<br>H-C=C-C=O 6,5-7,2 ppm<br>Xeton thơm:<br>  |
| $^{13}$C-NMR<br>195-255 ppm | >C=O |  <br>204,1 ppm 196,4 ppm 214 ppm 209 ppm |

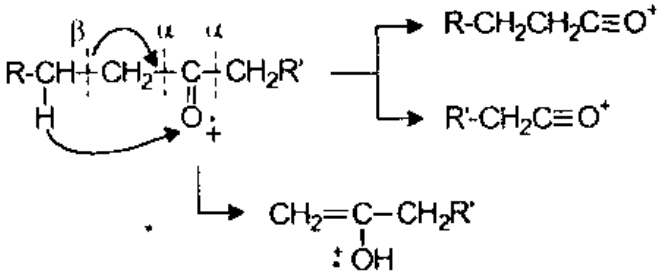
Ket noi
Blog công nghệ và khám phá

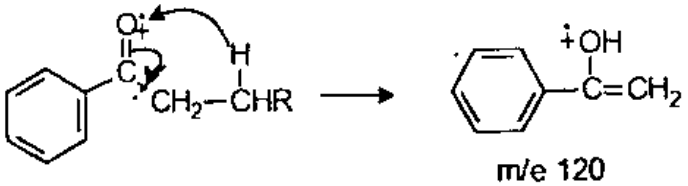

https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

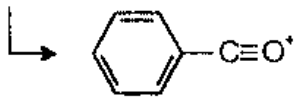
*Bảng 8 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| MS | Ion phân tử | Có mặt ở xeton thơm rất mạnh. |
| | Phân mảnh | Phá vỡ liên kết của nhóm cacbonyl ở vị trí α và β: |



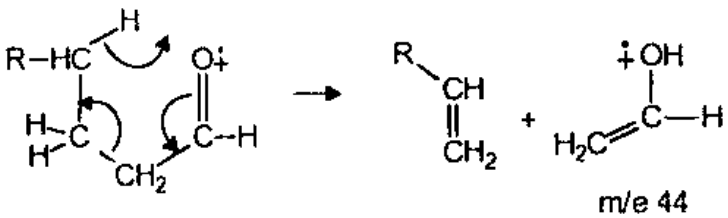




m/e 120




m/e 105

| | | |
|---|---|---|
| | Chuyển vị | ở xeton mạch thẳng có chuyển vị McLafferty: |




m/e 44

## Bảng 9. Hợp chất loại este, lacton.

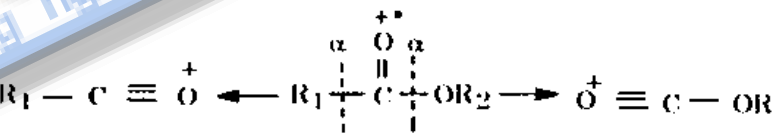
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 1880-1635 cm$^{-1}$ | >C=O ht | 1880-1760 cm$^{-1}$ : lacton không no |
| m | | 1830-1740 cm$^{-1}$ : lacton no |
| | | 1770 cm$^{-1}$ : vinyleste, phenol este |
| | | 1745 cm$^{-1}$ : α-xetoeste, ArCOOAr |
| | | 1735 cm$^{-1}$: este mạch thẳng, β-lacton, β-xetoeste |
| | | 1720 cm$^{-1}$ : este α,β-không no |
| | | Trong vùng này còn có: C=O ht của hợp chất cacbonyl khác, C=C ht, C=N ht, NO ht. |

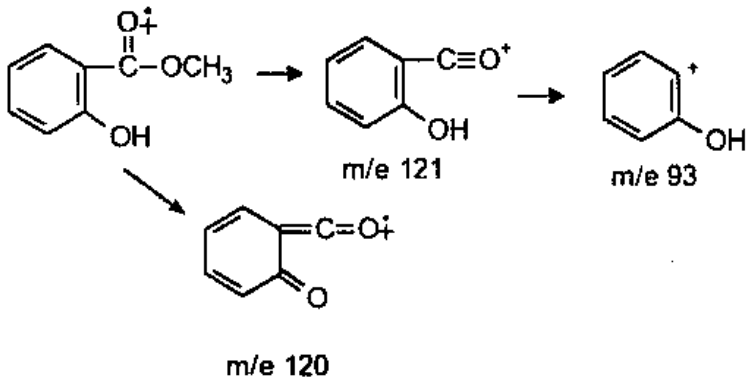


https://tieulun.hopto.org

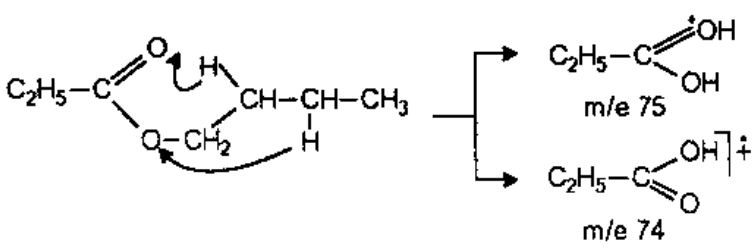
*Bảng 9 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| 1300-1050 $cm^{-1}$ | C-O ht | 2 đỉnh mạnh của C-O htđ và C-O htb, vị trí gần đúng của dao động htb:<br>1260 $cm^{-1}$ : este không no, este thơm<br>1240 $cm^{-1}$ : axetat<br>1210 $cm^{-1}$ : vinyleste, phenol este<br>1185 $cm^{-1}$ :focmiat,propionat,este mạch thẳng cao<br>1180 $cm^{-1}$ : β-lacton<br>1165 $cm^{-1}$ : metyl este<br>Trong vùng này còn có: C-O ht của ancol,ete, axit cacboxylic, NO ht, C-S ht, C-F ht. |
| UV | | Este của axit không no 230 nm (lgε=4) |
| ngoài 210 nm | | Este của axit no |
| $^1$H-NMR | | So sánh: |
| 2,1-2,6 ppm | $CH_3COO$ este của axit no | $CH_3COO^-$: 2,0-2,6 ppm (singlet) |
| 4,0-4,5 ppm | $CH_2COOC$ | $CH_2COOC$ : 3,5-4,0 ppm (singlet) |
| $^{13}$C-NMR | | -COOR C=C-COOR $C_6H_5$-COOR |
| 165-190 ppm | -COOR | 165-185 ppm 175-190 ppm 165-167 ppm |
| MS | Ion phân tử | Mạnh |
| | Phân mảnh | ở liên kết α: |






Chuyển vị



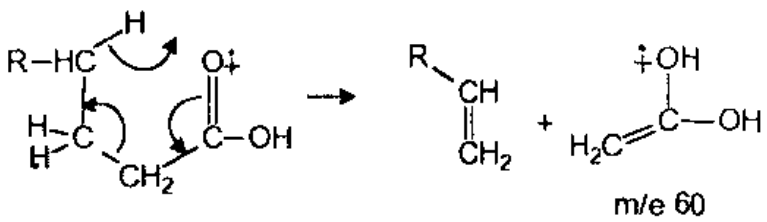

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## Bảng 10. Hợp chất loại axit cacboxylic C-COOH.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | OH ht | Liên hợp: hai đỉnh hay một nhóm đỉnh đặc trưng ở 3100-2900 $cm^{-1}$. (chân rộng 3 550 - 2500) |
| 3550-2500 $cm^{-1}$ | | |
| y | | Tự do: 3550 $cm^{-1}$. |
| | | Trong vùng này còn có dao động của OH ht (ancol/phenol), NH ht. |
| 1760-1690 $cm^{-1}$ | C=O ht | Dime, monome ở xấp xỉ 1760 $cm^{-1}$ |
| m | | Axit thơm và không no ở 1720 $cm^{-1}$ |
| | | Cacboxylat $COO^-$ có: |
| | | C=O htb ở 1620-1520 $cm^{-1}$ |
| | | C=O htđ ở 1520-1370 $cm^{-1}$ |
| | | Anhidrit 2 đỉnh: |
| | | 1870-1780 $cm^{-1}$ |
| | | 1790-1725 $cm^{-1}$ |
| | | Halogenua axit: |
| | | 1800-1750 $cm^{-1}$ |
| 1300-1200 $cm^{-1}$ | C-O st | Không có ý nghĩa thực tế. |
| m | | |
| 920 $cm^{-1}$ | OH bđ (ngoài mặt phẳng) | |
| tb | | Rộng, đặc trưng cho axit cacboxylic. |
| UV | | Axit α,β-không no: 230 nm (lgε=3-4) |
| ngoài 210 nm | | |
| $^1$H-NMR | | |
| 2,1-2,5 ppm | $CH_3COO$ | |
| 9,5-13 ppm | -COOH | |
| $^{13}$C-NMR | | $-CH_2-C^*OOH$ $C=C-C^*OOH$ $C_6H_5C^*OOH$ |
| 165-190 ppm | -COOH | 165-185 ppm 165-175 ppm 173,5 ppm |
| MS | Ion phân tử | Mạch thẳng: có thể nhận biết. Hợp chất thơm: mạnh. |
| | Phân mảnh | Mạch thẳng: m/e=31,44,45,M-18,M-17 |
| | | Hợp chất thơm: m/e=M-45,M-44,M-17 |
| | Chuyển vị | Mạch thẳng: chuyển vị McLafferty: |

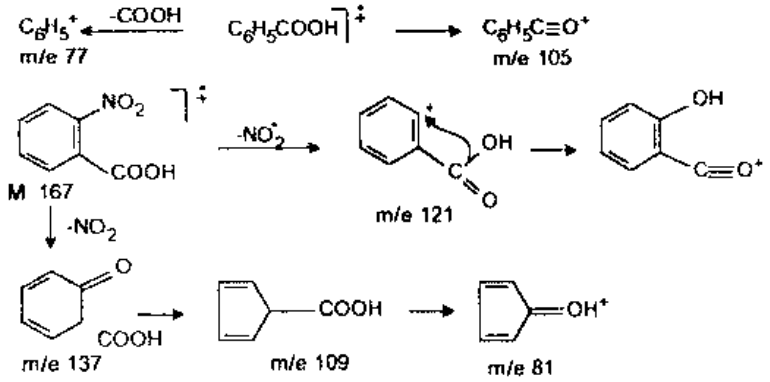



m/e 60



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 10 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| | | Hợp chất thơm:  |

## Bảng 11. Hợp chất loại amit, lactam C-C(=O)-N.

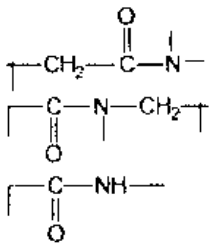
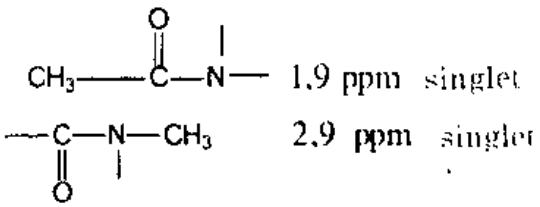
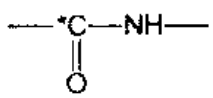
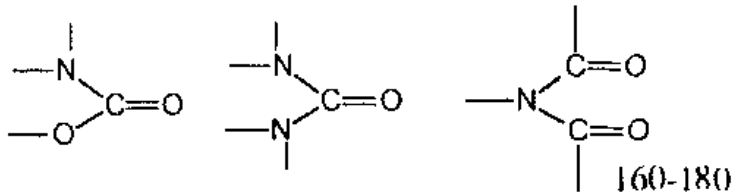
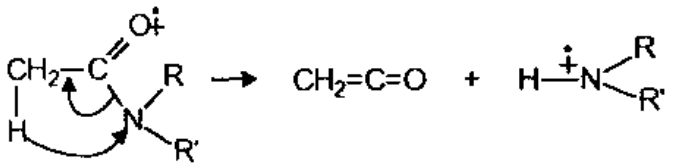
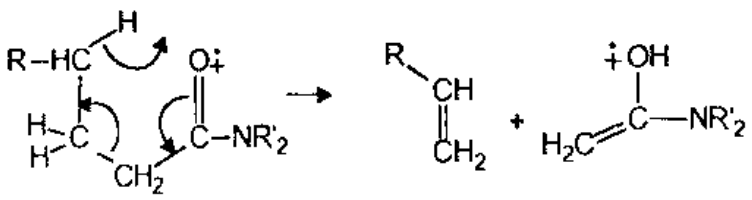
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| | NH ht | 3500-3400 $cm^{-1}$: tự do<br>amit bậc 1: 2 đỉnh<br>amit bậc 2: 1 đỉnh<br>amit bậc 3: vắng<br>3300-3000 $cm^{-1}$: liên hợp<br>amit bậc 1: nhiều đỉnh ở 3200-3000 $cm^{-1}$<br>amit bậc 2: 2 đỉnh ở 3300 và 3070 $cm^{-1}$<br>amit bậc 3: vắng<br>lactam : 2 đỉnh ở 3175 và 3070 $cm^{-1}$<br>Trong vùng này còn có dao động hoá trị của OH (ancol/phenol), NH, CH |
| 1690-1530 $cm^{-1}$ | Amit I | Amit bậc 1:<br>tự do: 1690 $cm^{-1}$<br>liên hợp: 1650 $cm^{-1}$<br>Amit bậc 2:<br>tự do: 1680 $cm^{-1}$<br>liên hợp: 1655 $cm^{-1}$<br>Amit bậc 3: vắng<br>Trong vùng này còn có dao động của C=C, C=O,C=N và C=S. |
| | Amit II | Amit bậc 1:<br>tự do: 1600 $cm^{-1}$<br>liên hợp: 1640 $cm^{-1}$ |

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

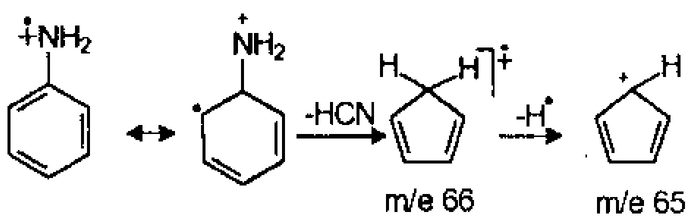
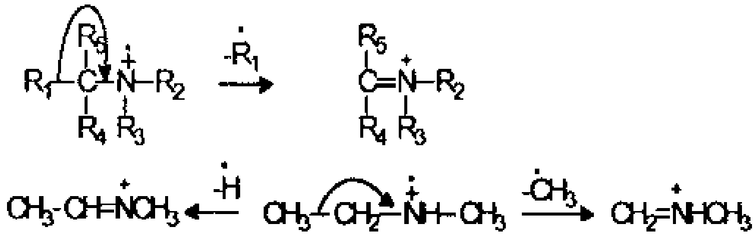
*Bảng 11 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| | | Amit bậc 2:<br>tự do: 1530 $cm^{-1}$<br>liên hợp: 1550 $cm^{-1}$<br>Amit bậc 3: vắng<br>**Trong vùng này còn có dao động của C=C nhân thơm, biến dạng N-H, C=O...H và NO.** |
| UV<br>chỉ có ở vùng <210 nm | | Amit của axit không no α, β: < 230 nm (lg ε 3-4) |
| $^1$H-NMR<br>2,0-2,6 ppm<br>3,2-3,8 ppm<br>5,0-8,5 ppm |  | Ví dụ:<br>  <br>1,9 ppm singlet<br>2,9 ppm singlet |
| $^{13}$C-NMR<br>160-170 ppm |  |  <br>150-160 150-170 160-180 |
| MS | Ion phân tử | Có mặt ở amit thơm, mạnh, nếu số nguyên tử nitơ trong phân tử lẻ thì M lẻ. |
| | Phân mảnh | Phân mảnh thuận lợi:<br>  |
| | Chuyển vị | Chuyển vị 1,3 và McLafferty:<br>  |



https://tieulun.hopto.org

## Bảng 12. Hợp chất loại amin C-N<.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 3500-3100 $cm^{-1}$ | NH ht | Amin bậc 1: 2 đỉnh ở 3500 và 3400 $cm^{-1}$<br>Amin bậc 2: 1 đỉnh<br>Amin bậc 3: vắng |
| 1640-1490 $cm^{-1}$ | NH bd (mặt phẳng) | Amin bậc 1: 1560 $cm^{-1}$<br>Amin bậc 2: 1580 $cm^{-1}$<br>Amin bậc 3: vắng<br>Trong vùng này còn có dao động của C=C, nhân thơm, C=N, N=N |
| 1360-1030 $cm^{-1}$ | C-N ht | Không có ý nghĩa thực tế, amin thơm có 2 đỉnh. |
| 900-650 $cm^{-1}$ | N-H bd (ngoài mặt phẳng) | Rộng, không có ý nghĩa thực tế, vắng ở amin bậc 3. |
| UV | | |
| 220 nm ($lg\varepsilon$=2.5) | Amin no | Không có ý nghĩa thực tế. |
| $^{1}$H-NMR | | |
| 2,2-2,7 ppm | $CH_2$-N | Ví dụ: $CH_3$-N< 2,3 ppm, vạch đơn |
| 0,5-6,0 ppm | C-NH | Phụ thuộc dung môi (vạch rộng) |
| $^{13}$C-NMR | | |
| 25-50 ppm | C-$NH_2$ | $CH_3$—$CH_2$—$CH_2$—$CH_2$—$NH_2$<br>13,5 28 36 41,5 |
| MS | Ion phân tử | Amin thơm: mạnh. Amin thẳng: vắng.<br>Nếu số nguyên tử nitơ lẻ, M lẻ. |
| | Phân mảnh | Amin thẳng: m/e=30, nhiều ion chẵn.<br>Phân mảnh thuận lợi: R-N-C<br>Amin thơm:<br>  <br> |
| | Chuyển vị |  <br> |

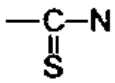
Kết nối - Biên công nghệ và khám phá

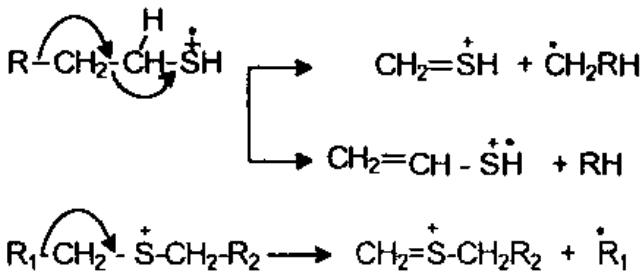


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## Bảng 13. Hợp chất chứa -SH, >C=S, -C-S-C-

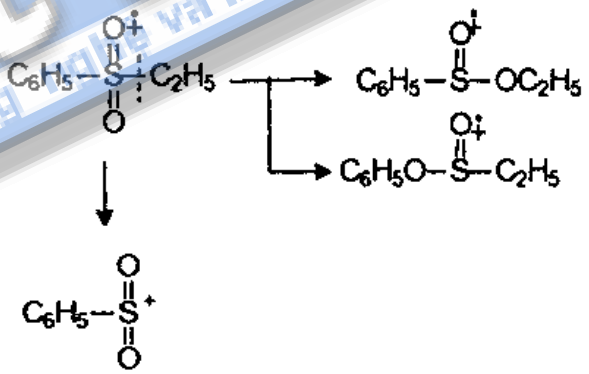
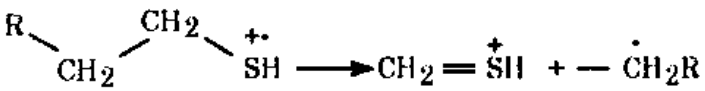
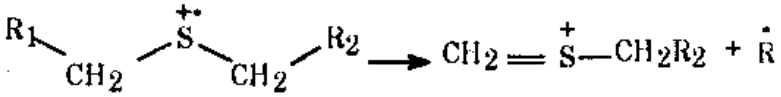
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 2600-2550 $CM^{-1}$ | S-H ht | Số sóng thấp khi liên hợp |
| 1200-1050 $cm^{-1}$ | C=S ht | S=C-N 1550-1460 $cm^{-1}$ tương ứng amit II |
| | | 1300-1100 $cm^{-1}$ tương ứng amit I |
| 800-750 $cm^{-1}$ | C-S ht | |
| 500-450 $cm^{-1}$ | S-S ht | So sánh : $-CH_2-S$ 2700-2630 $cm^{-1}$ |
| | | 1420 $cm^{-1}$ |
| 800-570 $cm^{-1}$ | C-S ht | |
| 500-450 $cm^{-1}$ | S-S ht | $CH_3-S$ 1325-1300 $cm^{-1}$ |
| UV | |  |
| 250 nm (lgε=1,5) | $n \rightarrow \pi^*$ | 250 nm (lgε=1,5) |
| $^1$H-NMR | | Thienol: 3-5 ppm |
| 1-2 ppm | S-H | So sánh: $CH_3S$ 2,0-2,4 ppm |
| | | $CH_2S$ 2,4-3,0 ppm |
| $^{13}$C-NMR | | $^1CH_3-^2CH_2-S$ $\delta_{C_1}$=26,5 ppm, $\delta_{C_2}$=15 ppm |
| 25-30 ppm | C-S | |
| MS | Ion phân tử | Có mặt đặc trưng, vạch isotop ở M+2 |
| | Phân mảnh | m/e=33,34,47,48,61,75...M-34 |
| | Chuyển vị | Tương tự như ở hợp chất oxi: |





https://tieulun.hopto.org

## Bảng 14. Hợp chất chứa S, O.

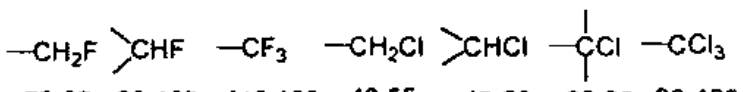
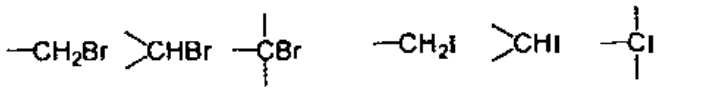
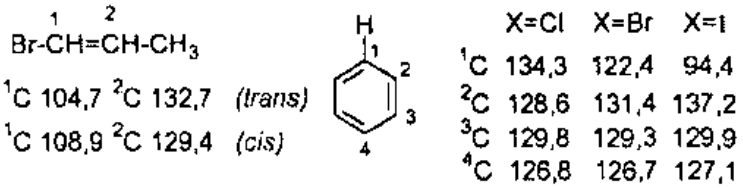
| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 1400-1310 cm$^{-1}$ | $SO_2$ hta | |
| 1230-1040 cm$^{-1}$ | $SO_2$ hts | |
| | S=O ht | |
| 900-700 cm$^{-1}$ | S-O ht | |
| UV | | >$SO_2$ <210 nm |
| 230 nm | | >SO 210-230 nm (lgε=3,6) |
| $^1$H-NMR | | |
| 2,8 ppm | -$CH_2$-SO- | |
| 2,5-3,5 ppm | -$CH_2SO_2$- | -$CH_2SO_2$ 2,5 ppm, đơn vạch |
| $^{13}$C-NMR | | 17,3 $CH_3$ 19,8 $CH_2S$ 14,8 $(CH_3-CH_2)_2S$ 25,5 $CH_3CH_2-S-S-CH_2-CH_3$ 32,8 14,5 |
| 50-55 ppm | C-S=O | $-CH_2-\overset{\vert}{S}=O$ 54 ppm, $-CH_2-SO_2$ 51 ppm |
| MS | Ion phân tử | Vạch isotop đặc trưng ở M-2 |
| | Chuyển vị |  |
| | |  |
| | |  |
| | |  |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

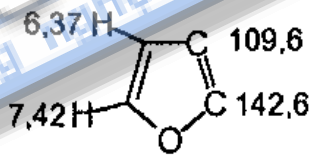
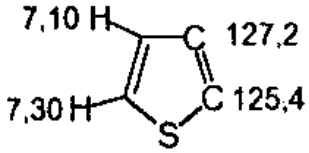
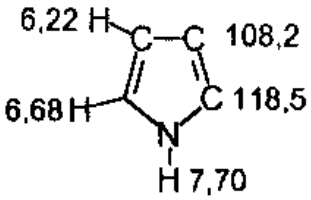
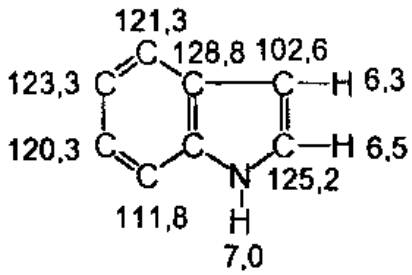
## Bảng 15. Hợp chất chứa C, P, O, N và halogen.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 2440-2350 $cm^{-1}$ | P-H ht | |
| 1600-1500 $cm^{-1}$ | NO ht | |
| | $NO_2$ hta | |
| 1400-1300 $cm^{-1}$ | $NO_2$ hts | |
| 1300-1180 $cm^{-1}$ | P-O ht | |
| 1050 $cm^{-1}$ | P-O-C hts | P-S 800-650 $cm^{-1}$ |
| 970-910 $cm^{-1}$ | P-O-P | |
| 750 $cm^{-1}$ | P-O-C hts | Dinh rộng |
| 1400-100 $cm^{-1}$ | C-F ht | |
| 800-500 $cm^{-1}$ | C-Cl | |
| | C-Br | |
| | C-I | C-Cl 600 $cm^{-1}$ |
| | | C-Br 600 $cm^{-1}$ |
| | | C-I 500 $cm^{-1}$ |
| UV | | Đặc trưng đối với các hợp chất nitro thơm, phụ thuộc vào nhân thơm. |
| $^1$H-NMR | | Thay đổi tuỳ thuộc vào nhóm thế: |
| 2,6 ppm | $CH_2I$ | |
| 3,1 ppm | $CH_2Br$ | $J_{H-C}$ : 55 Hz |
| | $CH_2Cl$ | $J_{H-C-C-F}$: 5-20 Hz |
| | $CH_2F$ | $J_{CH-O-P}$: 10-15 Hz |
| 4 ppm | $CH_2$-O-P | $J_{H-F}$: 450-550 Hz |
| 7 ppm | H-P | |
| $^{13}$C-NMR | |  |
| δ, ppm | |  |
| | |  |
| | |  |
| | |  |
| | |  |
| MS | Ion phân tử | Ar-$NO_2$: m/e 30,46 |
| | | M-46, M-30, M - 17 |
| | Phân mảnh | Dẫn xuất halogen : thay đổi |
| | | flo: m/e 19, 20, M-19 |
| | | clo: m/e 35/37, 36/38 , 19/51, M-36/38 |
| | | iot: m/e 127,128, M-127 |
| | | Dẫn xuất nitron (xem mục 5.6) |



https://tieulun.hopto.org

## Bảng 16. Hợp chất dị vòng thơm furan, thiophen, pirol, indol.

| Vị trí | | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|---|
| IR | | | |
| 3400 cm$^{-1}$ | | N-H ht | pirol, indol. |
| 3160-3100 cm$^{-1}$ | | C-H ht | |
| 1580-1400 cm$^{-1}$ | | C=C ht | |
| 1268-1015 cm$^{-1}$ | | C-H bd (vòng) | Indol: 1625,1600,1565,1520,725-710 cm$^{-1}$. |
| 1010-650 cm$^{-1}$ | | C-H bd (ngoài mặt phẳng) | |
| UV | | | |
| $\lambda_{max}$(nm) | $\varepsilon_{max}$ | | |
| 207 | 9100 | Furan | Đặc trưng cho các hợp chất dị vòng thơm. |
| 208 | 7700 | Pirol | Nhóm thế liên hợp chuyển dịch về phía sóng dài. |
| 231 | 7100 | Thiophen | |
| 215 | 35500 | Indol | |
| 267 | 6600 | | |
| 287 | 4250 | | |
| (trong xiclohexan) | | | |
| $^1$H-NMR | | | |
| 6-7,5 ppm | | =C-H |     |
| $^{13}$C-NMR | | | |
| 108-142 ppm | | =C-H |     |
| Tương tác spin-spin | | | |
| $^1$H-$^1$H | | | |
| J=0,9-4,7 Hz | | | |

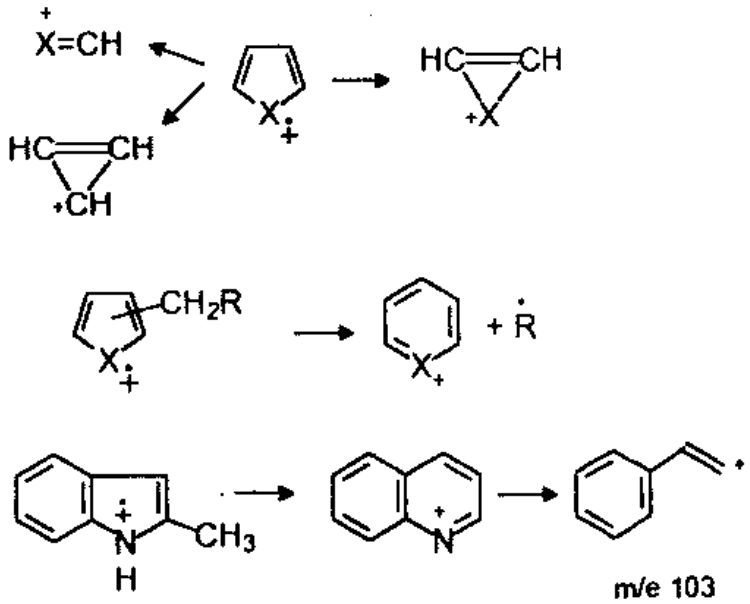
| X | $J_{23}$ | $J_{34}$ | $J_{24}$ | $J_{25}$ |
|---|---|---|---|---|
| O | 2,0 | 3,5 | 0,9 | 1,5 |
| N | 2,7 | 2,1 | 1,3 | - |
| S | 4,7 | 3,4 | 1,0 | 2,9 |

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*Bảng 16 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| MS | Ion phân tử | Xuất hiện mạnh. |
| | Cơ chế phân mảnh |  |



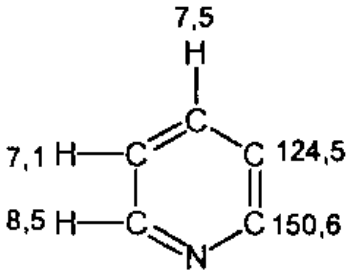
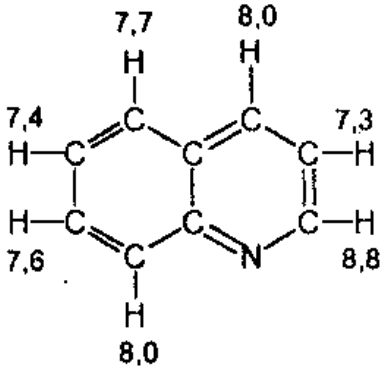
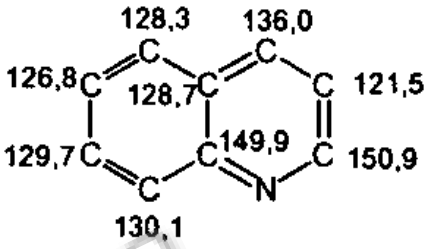
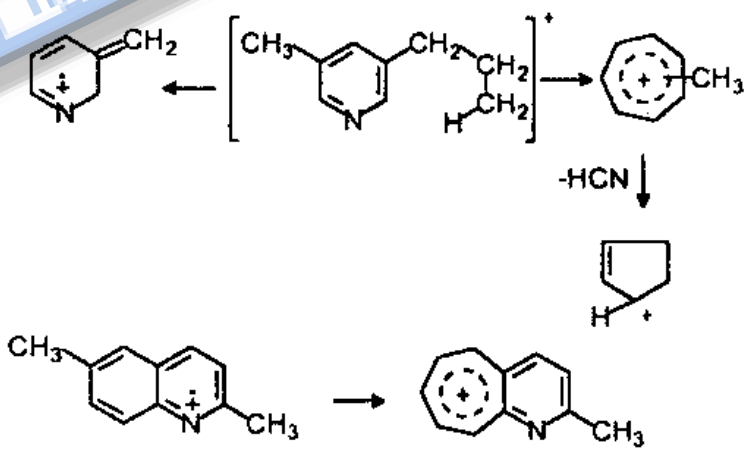
## Bảng 17. Hợp chất dị vòng thơm piridin và quinolin.

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| IR | | |
| 3100-3135 $cm^{-1}$ | C-H ht | Piridin |
| 3050-3100 $cm^{-1}$ | C-H ht | Quinolin |
| 1585-1430 $cm^{-1}$ | C=C ht | Piridin |
| 1620-1350 $cm^{-1}$ | C=C ht | Quinolin |
| 1037-1326 $cm^{-1}$ | β C-H bd | |
| 600-1000 $cm^{-1}$ | γ C-H bd | |
| UV | | |
| $\lambda_{max}$(nm) ($\varepsilon_{max}$): | | |
| *235(3,0):230(3,1) 246(3,3):250(3,3): 257(3,4):263(3,3): | $\pi$-$\pi^*$ | Piridin, tương tự phổ benzen do hệ thống điện tử $\pi$ giống nhau. |
| *228(4,4):232(4,4) 275(3,5):305(3,4): 315(3,4) | $\pi$-$\pi^*$ | Quinolin, tương tự phổ naphtalen. |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 17 (tiếp theo).*

| Vị trí | Xếp loại | Ghi chú |
|---|---|---|
| $^1$H-NMR<br>7,0-8,8 ppm | =C-H* |   |
| $^{13}$C-NMR<br>120-150 ppm | =*C-H |  |
| Tương tác spin-spin<br>$^1$H-$^1$H<br>J=1-7,5 Hz | | Piridin:<br>$J_{23}$=5,5; $J_{34}$=7,5; $J_{24}$=1,9; $J_{35}$=1,6; $J_{26}$0,4; $J_{25}$=0,9 |
| MS | Ion phân tử | Xuất hiện, cường độ trung bình. |
| | Cơ chế phân mảnh |  |

Kết nối Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

## Bảng 18. Bảng tần số đặc trưng nhóm chức trong hồng ngoại (IR) và Raman (R).

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 4400 | R | H-H ht | $H_2$ (khí) | - | Không có ở IR |
| 3950 | IR | H-F ht | HF (khí) | - | - |
| 3687 | IR | -O-H tự do ht | Hơi monoancol | - | Ít thấy |
| 3636-3610 | IR | -O-H tự do ht | Dung dịch loãng của monoancol | - | " |
| 3636-3150 | R | -O-H ht | Muối hidrat | - | 1 hay 2 vạch rộng |
| 3634-3619 | IR | -O-H tự do ht | Dung dịch loãng của điol | - | Ít thấy |
| 3623 | IR | -O-H tự do ht | Đime của ancol được liên kết bằng 1 liên kết | - | Ít thấy |
| 3602-3544 | IR | -O-H liên kết ht | Liên kết hidro nội phân tử | - | Rộng |
| 3544-3502 | IR | -O-H liên kết ht | Đime của ancol có mạch phân nhánh | - | " |
| 3530 | IR | $-NH_2$ tự do ht kđx | Dung dịch loãng của các amit bậc 1 | 130 | Ít thấy |
| 3520 | IR | -O-H tự do ht | Dung dịch loãng của axit cacboxylic trong $CCl_4$ | - | " |
| 3500 | IR | -O-H liên kết ht | Xetoancol, oxieste | - | - |
| 3500-3495 | IR | -O-H liên kết ht | Đime của ancol với 1 liên kết | - | Rộng, đôi khi 2 vạch |
| 3500 | IR | $-NH_2$ tự do ht kđx | Dung dịch loãng của các amin bậc 1 | - | - |
| 3500 | IR | NH tự do ht | N-Arylamit bậc 2 | - | - |
| 3500-3400 | IR | NH tự do ht | Amin bậc 2 | | Cường độ dao động trong khoảng rộng |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 3498 | IR | -$NH_2$ liên kết ht | Amit bậc 1 | m | Các vạch yếu hơn ở 3345,3300 và 3180 |
| 3470-3410 | IR | -$NH_2$ liên kết ht | Amin bậc 1 | - | Rộng |
| 3470-3400 | IR | -NH tự do ht | Dung dịch loãng của amit bậc 2 trong $CHCl_3$ | - | - |
| 3415 | IR | -$NH_2$ ht đx | Dung dịch loãng của amit bậc 1 | 120 | - |
| 3400 | IR | -$NH_2$ tự do ht đx | Dung dịch loãng của amit bậc 1 | - | - |
| 3400 | IR | -C=O ht hoạ âm | - | y | - |
| 3374 | R | ≡C-H | Axetilen (khí) | - | Không có trong IR |
| 3360-3320 | IR | -C-N=O ht hoạ âm | Hợp chất nitrozo | - | - |
| 3356 | IR | -O-H liên kết ht | Ancol, liên kết cầu hiđro | m | - |
| 3345 | IR | -$NH_2$ liên kết ht | Amit bậc 1 | - | Các vạch khác ở 3498,3300 và 3180 |
| 3300 | IR | -$NH_2$ liên kết ht | Amit bậc 1 | - | Các vạch khác ở 3498,3345 và 3180 |
| 3312 | IR | ≡C-H ht | HCN | - | - |
| 3305-3270 | IR, R | ≡C-H ht | Axetilen thế mono | 100 | - |
| 3300-3280 | IR | -NH liên kết ht | Amit thế N-mono | - | Cũng có ở polipeptit và protein |
| 3287 | IR | ≡C-H ht kđx | Axetilen (khí) | - | Không có trong phổ Raman |
| 3200-2500 | IR | -O-H liên kết ht | Dime của axit cacboxylic, hợp chất phức nội,v.v... | - | Rất rộng |
| 3182 | IR | -$NH_2$ liên kết ht | Amit bậc 1 | m | Các vạch khác ở 3498,3345,3300 |

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 3108 | R | =C-H ht | Etilen (khí) | - | Không có ở IR |
| 3106 | IR | =C-H ht | Etilen (khí) | - | Không có trong phổ Raman |
| >3100 | IR | =C-H ht | -O-C=$CH_2$ | - | - |
| 3100 | IR | -O-H liên kết ht | Muối hidrat | - | Rộng |
| 3100-3070 | IR | -$^+NH_3$ | Clohidrat của aminoaxit | - | Rộng |
| 3100-3060 | IR | N-H liên kết ht | Amit thế N-mono | - | Cũng có ở polipeptit và protein |
| 3100-3000 | IR | =C-H ht | Hợp chất thơm | 20-60 | - |
| 3099 | IR | =C-H ht | Hơi benzen | - | - |
| 3090-3080 | IR | =C-H ht | RHC=$CH_2$ | 25-35 | - |
| 3085-3075 | IR | =C-H ht | RR'C=$CH_2$ | 25-30 | - |
| 3070-3045 | R | =C-H ht | Benzen thế mono,đi và tri | m | - |
| 3065-3012 | IR | $CH_2$ ht kđx | $CH_2X_2$ (X=halogen) | - | - |
| 3062-3047 | R | C-H ht | Benzen | m | - |
| 3060-2982 | IR | -$CH_3$ ht kđx | $CH_3X$ (X=halogen) | - | - |
| 3040 | IR | -$CH_2$ ht kđx | Vòng xiclopropan | - | - |
| 3040-3030 | IR | -C-H ht | $CHX_3$ (X=halogen) | - | - |
| 3030-3010 | IR | =C-H ht | RHC=CHR' *(cis)* | 30-40 | - |
| 3027-3020 | IR | =C-H ht | RHC=CHR' *(trans)* | 30-40 | - |
| 3020 | IR | -C-H ht | metan, khí | - | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 3019 | R | =C-H ht | Etilen, khí | - | Không có trong phổ Raman |
| 2988-2949 | IR | $CH_2$ ht đx | $CH_2X_2$ (X=halogen) | - | - |
| 2972-2964 | IR | $CH_3$ ht đx | $CH_3X$ (X=halogen) | - | - |
| 2962 | IR | $CH_3$ ht kđx | Hidrocacbon no | 150 | (trên mỗi nhóm $CH_3$) |
| 2930-2920 | IR | $CH_3$ ht kđx | Nhóm metyl gắn với vòng benzen | 20 | (trên mỗi nhóm $CH_3$) |
| 2926 | IR | $CH_2$ ht kđx | Hidrocacbon no | 75 | (trên mỗi nhóm $CH_2$) |
| 2890 | IR | C-H ht | Hidrocacbon no | ry | - |
| 2880-2860 | IR | $CH_3$ ht đx | Nhóm metyl gắn với vòng benzen | - | - |
| 2872 | IR | $CH_3$ ht đx | Hidrocacbon no | 90 | (trên mỗi nhóm $CH_3$). y ở -O-$CH_3$ |
| 2853 | IR | $CH_2$ ht đx | Hidrocacbon no | 45 | (trên mỗi nhóm $CH_2$) |
| 2820 | IR | -$CH_3$ ht (?) | -O-$CH_3$ trong hợp chất béo | y | - |
| 2800-2000 | IR | $'NH_3$, $'NH_2$, 'NH ht | Clohidrat của amin | - | - |
| 2700-2560 | IR | -O-H liên kết ht | Axit oxiphotphoric | - | y |
| 2650-2400 | IR | -O-D ht | Ancol đã đơteri hoá | - | - |
| 2600-2550 | IR | -S-H ht | Ankylmecaptan | - | y trong IR, m hơn trong phổ Raman |
| 2440-2350 | IR | -P-H ht | Axit oxiphotphoric | - | - |
| 2329 | R | -C≡N ht | Đixian | - | Không có ở IR |
| 2304 | R | -C≡C ht | Điankylaxetilen | - | Đỉnh thứ 2 ở 2227 |
| 2270 | IR | -N=C=O ht kđx | Ankylisoxianat | 1300-2000 | - |
| 2260-2190 | IR | -C≡C- ht | Điankylaxetilen | 1 | Đôi khi 2 vạch |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,cm$^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 2258 | IR | -C-D ht | Tetrađơterimetan | - | - |
| 2250 | IR, R | -C≡N ht | Nitrin không liên hợp | - | - |
| 2240-2230 | IR | -C≡N ht | Benzonitrin | - | - |
| 2238 | IR | -C≡N ht | $Co(CN)_2$ | - | - |
| 2227 | R | -C≡C- ht | Điankylaxetilen | - | Đỉnh thứ 2 ở 2304 |
| 2225 | IR, R | -C≡N ht | Nitrin liên hợp | - | - |
| 2207-2202 | IR | -C≡C- ht | Xicloaxetilen | - | - |
| 2200 | IR | -Si-H ht | Ankyl silan | rm | - |
| 2200-2160 | R | -$^{+}ND_3$ | - | - | - |
| 2187 | R | -Si-H ht đx | Silan, khí | m | - |
| 2183-2150 | IR | -N≡C ht | Ankylisoxianua | - | - |
| 2183 | IR | -Si-H ht đx | Silan, khí | - | - |
| 2169-2080 | R | -N=$^{+}$N=N$^{-}$ ht kđx | Ankylaziđua | m | - |
| 2168 | IR | C=O ht | Cacbon oxit, khí | - | - |
| 2150 | IR | -C=C=O | Xeten | m | - |
| 2149 | IR | -C≡N ht đx | Đixian | - | Không có trong phổ Raman |
| 2141 | IR | -N=$^{+}$N=N$^{-}$ ht kđx | metyl aziđua | m | - |
| 2140-2100 | IR | -C≡C- ht | monoankylaxetilen | 5 | - |
| 2125-2118 | R | -C≡C- ht | monoankylaxetilen | rm | - |
| 2123 | IR | -$^{+}$N≡C$^{-}$ | Phenylisoxianua | - | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

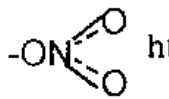
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 2089 | IR, R | -C≡N | Axit xianhidric | - | - |
| 2080 | IR | C=O ht | $Fe_2(CO)_9$ | - | - |
| 2049 | R | C=C=O ht | Xeten | m | - |
| 2043 | IR | C=O ht | $Fe(CO)_4$ | - | - |
| 2034 | IR | C=O ht | $Fe_2(CO)_9$ | - | - |
| 2030 | IR | C=O ht | $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ | - | - |
| 2020 | IR | -C=O ht | $Fe(CO)_4$ | - | - |
| 2000-1650 | IR | Hoạ âm và tổ hợp | Dẫn xuất của benzen | 1-10 | Yếu, nhưng đặc trưng |
| 1980 | IR, R | -C=C=C- ht đx | Allen và dẫn xuất | | Cường độ mạnh trong IR và Raman |
| 1974 | R | -C≡C- ht | Axetilen, khí | rm | - |
| 1942 | IR | -C=O ht | $F_2CO$ | - | - |
| 1835-1820 | IR | =C-H bd hoạ âm | $RHC=CH_2$ | - | - |
| 1833 | IR | -C=O ht | $Fe(CO)_4$ | - | - |
| 1828 | IR | -C=O ht | $Fe_2(CO)_9$ | - | - |
| 1820-1650 | IR, R | C=O ht | Hợp chất cacbonyl | 250-1250 | - |
| 1790-1785 | IR | =C-H bd hoạ âm | $RR'C=CH_2$ | - | - |
| 1750 | IR | -P-D ht | - | - | - |
| 1736 | IR | -O-N=O ht hoạ âm | Ankyleste của axit nitrơ | - | - |
| 1680-1650 | IR | -N=O ht | Cấu hình *trans* của este của axit nitric | - | - |

https://tieulun.hopto.org

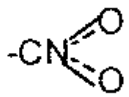
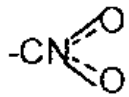
*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1680-1640 | R, IR | -C=C- ht | - | - | Mạnh trong phổ Raman, yếu ở IR |
| 1680-1630 | IR | -C=N ht | - | m | - |
| 1678-1668 | IR | -C=C ht | RHC=CHR' *(trans)* | - | - |
| 1675-1665 | IR | -C=C ht | RR'C=CHR'' | - | - |
| 1675-1665 | IR | -C=C- ht | RR'C=CR''R''' | - | Không có ở IR ở hợp chất thế đối xứng |
| 1673 | IR | -C=N- ht | R-CH=NR' | - | - |
| 1670 | IR | -C=N- ht | Hợp chất béo | - | - |
| 1662-1652 | IR | -C=C- ht | RHC=CHR' *(cis)* | 5-10 | Xiclohexen 1646<br>Xiclopenten 1611<br>Xiclobuten 1571 |
| 1658-1648 | IR | -C=C- ht | $RR'C=CH_2$ | 30 | - |
| 1654 | IR | -C=N- ht | Ar-CH=NR | - | - |
| 1648-1638 | IR | -C=C- ht | $RHC=CH_2$ | 25-45 | - |
| 1640 | R | -O-N=O ht | Ankylnitrit | - | Metylnitrit 1603 |
| 1640 | IR | -C=N- ht | azometin | - | Ở trạng thái rắn |
| 1640-1628 | IR |  ht kđx | Ankylnitrat | - | - |
| 1640-1660 | IR | $-NH_2$ hình kéo | Amin bậc 1 | - | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

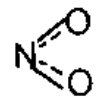
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1640-1535 | IR | -$^{+}NH_3$ bd kđx | Clohidrat của aminoaxit | - | - |
| 1640-1530 | IR | -C=O ht | Hợp chất phức nội, β-đixeton, β-xetoeste | rm | Rộng |
| 1637 | IR | -C=N- ht | Ar-CH=NAr' | - | - |
| 1630-1615 | IR | H-O-H bd | Nước kết tinh trong muối hidrat, v.v... | - | - |
| 1625-1610 | IR | O-N=O ht | Ankyleste của axit nitrơ | - | - |
| 1610-1590 | IR, R | Dao động vòng | Hidrocacbon thơm | 20-100 | Mạnh trong phổ Raman |
| 1590-1588 | IR | -N-H bd (?) | Dung dịch loãng của ankylamin trong $CHCl_3$ | 180-210 | Trong phổ của tinh thể chuyển dịch đến 1650-1620 (vạch "amit II") |
| 1580-1490 | IR | -N-H bd (?) | Ankylamin bậc 2 | y | - |
| 1580-1475 | IR | -N-H bd | Amit không vòng thế ở N | - | Không có trong phổ Raman (vạch "amit II") |
| 1577 | IR | -N=N- ht | Hợp chất azo thơm | - | - |
| 1576 | IR, R | -N=N- ht | | | Cường độ yếu ở IR |
| 1571 | R | -C=C- ht | $Cl_2C=CCl_2$ | | Cường độ rất yếu ở IR |
| 1570-1520 | IR, R |  ht kđx | Ankylnitramin | - | - |
| 1562-1470 | IR | C-N=O ht kđx | Hợp chất ankylnitrozo | - | - |
| 1560 | IR | -N-H bd (?) | Amit thế N-mono (ở trạng thái rắn) | - | - |
| 1560 | IR |  ht kđx | Hợp chất ankylnitro | - | - |

https://tieulun.hopto.org

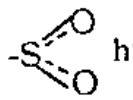
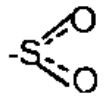
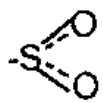
*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1540-1520 | IR | -N-H bd (?) | Amit thế N-mono (trong dung dịch dioxan) | - | Vạch "amit II" |
| 1520-1490 | IR | -$^+NH_3$ bd đx | Clohidrat của aminoaxit | - | - |
| 1518 | IR | Ar-  | Hợp chất nitro thơm | - | - |
| 1517 | IR | Ar-N=O ht | Dẫn xuất nitrobenzen | - | - |
| 1500-1480 | IR | Dao động vòng | Hidrocacbon thơm | 50-100 | Yếu hay không có trong phổ Raman |
| 1470-1420 | IR | $-CH_3$ bd kđx | Dẫn xuất ankylbenzen | 20-50 | - |
| 1467 | IR | $CH_2$ hình kéo | mạch béo thẳng | 8 | (trên mỗi nóm $CH_2$) |
| 1460 | IR, R | $-CH_3$ bd kđx | Hidrocacbon béo | - | - |
| 1455 | IR, R | $CH_2$ hình kéo | Dẫn xuất xiclopentan | - | - |
| 1452 | IR, R | $CH_2$ hình kéo | Dẫn xuất xiclohexan | - | - |
| 1450 | IR | F-H-F ht | Ion $HF_2$ | - | - |
| 1450-1200 | IR, R | C-H bd phẳng ở -C=C-H | Etilen thế | | Cường độ mạnh trong phổ Raman yếu ở IR |
| 1438-1436 | IR | $-CH_3$ bd đx | Cacbometoxieste | 100-150 | - |
| 1435-1405 | IR | $CH_2$ hình kéo | $-CH_2-CO-$ | - | - |
| 1435-1420 | IR | -C-OH ht (?) | Đime của axit cacboxylic | - | - |
| 1434-1409 | R | -N=C=O ht đx | Ankylisoxianat | m | - |
| 1427-1420 | IR | $CH_2$ hình kéo (?) | $-CH_2-COOR$ | y | - |
| 1420-1416 | IR | -C-H bd phẳng ở -C=C-H | $RHC=CH_2$ | 10-20 | - |
| 1420-1410 | IR | -C-H bd phẳng ở -C=C-H | $RR'C=CH_2$ | ry | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

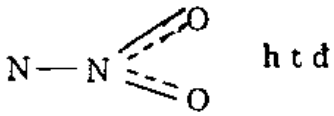
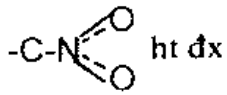
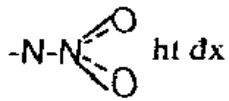
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1411 | R |  ht kđx | $Cl_2SO_2$ | - | - |
| 1410-1400 | IR | C-H bd phẳng ở -C=C-H | RHC=CHR' *(cis)* | 10-20 | - |
| 1408-1351 | IR | -N-N=O ht kđx | Ankylnitrozoamin | m | Cũng ở 1315,1160 |
| 1406-1393 | IR | $-CH_3$ bd đx | Nhóm *tert*-butyl | - | Không có trong phổ Raman |
| 1400 | IR |  ht kđx | $ROSO_2Cl$ | - | - |
| 1400-1340 | IR | -O-H bd | Ancol,v.v... | - | Tăng lên khi tạo thành liên kết hidro |
| 1400-1300 | IR | C=S ht | - | - | - |
| 1390 | R | Dao động của $NO_3$ | Ion nitrat | - | Không có trong phổ Raman |
| 1385-1375 | IR | $-CH_3$ bd đx | Nhóm *gem*-dimetyl | - | Không có trong phổ Raman |
| 1385-1380 | IR | $-CH_3$ bd đx | Nhóm isopropyl | 10-20 | Không có trong phổ Raman |
| 1385-1375 | IR | $-CH_3$ bd đx | Dẫn xuất metylbenzen | - | - |
| 1380 | R |  ht kđx | $ROSO_2OR'$ | 5 | (trên mỗi nhóm $CH_2$). Không có trong phổ Raman |
| 1380-1378 | IR | $-CH_3$ bd đx | Hhidrocacbon béo mạch thẳng | | |

https://tieulun.hopto.org

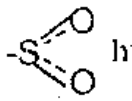
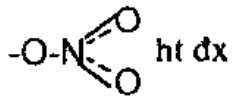
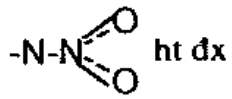
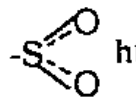
*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1380-1350 | IR | Dao động của $NO_3$ | Ion nitrat | - | - |
| 1372-1366 | IR | $-CH_3$ bd đx | Nhóm *gem*-dimetyl hay *tert*-butyl | - | - |
| 1370 | R |  h t đ | Ankylnitramin | - | - |
| 1362-1360 | IR | $-CH_3$ bd đx (?) | Cacbometoxieste | - | - |
| 1360-1355 | IR | $-CH_3$ bd đx | $-CO-CH_3$ | - | - |
| 1360-1330 | R, IR | C-H bd | Hidrocacbon mạch phân nhánh | ry | - |
| 1350 | IR | $-N=^{+}N=N^{-}$ | metyl azidua | y | - |
| 1350 | IR |  ht đx | Hợp chất ankyl- và arylnitro | y | - |
| 1350-1330 | IR | | Sunfamit thế N,N-đi | - | - |
| 1350-1280 | IR | -C-N- ht | ArNHR | - | - |
| 1350-1200 | IR | $CF_2$-$CF_2$ ht | Flohidrocacbon no | - | - |
| 1350-1150 | IR, R | $CH_2$ hình quạt và xoắn | mạch polimetilen | | Vạch dao động xoắn yếu hay không có trong phổ IR. Tạo thành bậc trong phổ ở trạng thái rắn |
| 1348-1177 | R | $-N=^{+}N=N^{-}$ ht đx | metyl azidua | y | - |
| 1340-1310 | IR, R |  ht đx | Ankylnitramin | - | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1335-1310 | IR |  ht kđx | Ankylsunfon | 250-600 | - |
| 1331 | R | $NO_2$ | Ion nitrit | - | - |
| 1320 | IR | $NO_2$ | Ion nitrit | - | - |
| 1315-1162 | IR | -N-N=O | Ankylnitrozoamin | m | - |
| 1306-1303 | IR, R | $CH_2$ hình quạt | Hidrocacbon mạch không phân nhánh | | Cường độ mạnh trong phổ Raman, yếu trong phổ IR |
| 1300 | IR | - | Đime của axit cacboxylic | - | - |
| 1300-1250 | IR | P=O ht | Các axit oxiphotphoric và este của chúng | - | - |
| 1285-1260 | IR, R |  ht đx | Ankylnitrat | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 1280-1270 | IR |  ht đx | Ankylnitroamin | m | - |
| 1280-1230 | IR | -C-N- ht | ArNHR | - | - |
| 1280-1150 | IR | -C-O-C- ht kđx | Este, lacton, v.v... | 500-1200 | Yếu trong phổ Raman |
| 1277 | IR | -C-F ht | $CF_4$ | - | - |
| 1275-1200 | R, IR | -C-O-C- ht kđx | Nhóm -C=C-O-C trong este, v.v... | m | - |
| 1270 | R |  ht kđx | $RSO_2R'$ | - | - |

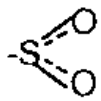
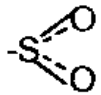
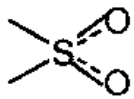
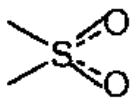
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1268 | IR, R | Dao động vòng đx | Oxit etilen | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 1265-1258 | IR | -Si-$CH_3$ | Silan,v.v... | m | - |
| 1260 | IR | -C≡C-H bd hoạ âm | - | - | - |
| 1250 | IR, R | Dao động con lắc của nhóm $CH_3$? | Nhóm *tert*-butyl | | Cường độ mạnh trong phổ Raman. Cũng ở 1210-1200 |
| 1250-1180 | IR | -C-N ht | $ArNR,R_2$ | - | - |
| 1250-1175 | IR | -P=O | Este thơm của axit oxiphotphoric | m | - |
| 1240 | R | $NO_2^-$ | Ion nitrit | - | - |
| 1240-1190 | IR | -P-O-C- ht | Este thơm của axit oxiphotphoric | - | - |
| 1230 | R | -S=O ht | ClSOCl | - | - |
| 1230-1130 | IR | -C-N- ht | $(RCH_2)_3N$ | - | - |
| 1220 | IR | $NO_2^-$ | Ion nitrit | - | - |
| 1216 | R | -S=O ht | ClSOOR | - | - |
| 1210-1200 | IR, R | Dao động con lắc của nhóm metyl? | Nhóm *tert*-butyl | - | Cũng ở 1250 |
| 1205-1125 | IR, R | -C-OH ht | Ancol bậc 3 béo no, ancol bậc 2 đối xứng cao | m | - |
| 1200 | R | -S=O ht | ROSOOR' | - | - |
| 1200 | IR | - | Ankylxeton | - | - |
| 1200-1160 | IR | - | Sunfonatri và sunfat | - | - |
| 1200-1100 | IR | -C-N- ht | $RR'CHNH_2$ | - | - |
| 1200-1100 | IR | -C-N- ht | RR'CHNHCHR"R"' | - | - |

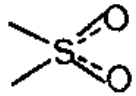
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số, $cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1190 | IR | -P-O- ht | $-P-OC_2H_5$ | - | - |
| 1190 | R |  ht đx | $ROSO_2Cl$ | - | - |
| 1190 | R |  ht đx | $ROSO_2OR$ | - | - |
| 1190-1158 | IR | ht khung | Xetal và axetal | - | - |
| 1186 | R |  ht đx | $ClSO_2Cl$ | - | - |
| 1186 | R | Dao động vòng | Dẫn xuất xiclopropan | - | - |
| 1180-1160 | IR | - | Sunfamit thế N,N-đi | - | - |
| 1175 | IR, R | Dao động kđx của vòng | 1,3,5-Trioxan | | Cường độ mạnh ở phổ Raman |
| 1170 | IR, R | Dao động con lắc của nhóm metyl? | Nhóm isopropyl | - | - |
| 1163-1156 | IR | -P-O- ht | $-P-OCH_3$ | - | - |
| 1160-1130 | IR |  ht đx | Ankylsunfon | 500-900 | - |


https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1155-1135 | IR | Dao động con lắc của nhóm metyl | 3-metylparafin | - | Vạch kép |
| 1150-1080 | IR | -C-N- ht | $RCH_2NHCH_2R$ | - | - |
| 1150-1070 | IR | -C-O-C- ht kđx | Ete béo | m | - |
| 1143-1124 | IR | ht khung | Xetal và axetal | - | - |
| 1141-1132 | IR | Dao động con lắc của nhóm metyl | Hidrocacbon béo có mạch không phân nhánh | 4-5 | - |
| 1130 | R |  ht đx | $RSO_2R$ | - | - |
| 1130-1120 | IR, R | -C=C=O ht đx | Xeten và dẫn xuất ankyl | m | - |
| 1130-1030 | IR | -C-N- ht | $(RCH_2)_3N$ | - | - |
| 1125 | IR, R | Dao động vòng kđx | 1,4-Đioxan | - | - |
| 1125-1085 | IR, R | -C-OH ht | Ancol bậc 3 α-không no hay vòng ancol bậc 2 no | m | - |
| 1122 | IR | -C-O-C ht kđx | Đimetyl ete, hơi | - | - |
| 1120-1030 | IR | -C-N- ht | $RCH_2NH_2$ | - | - |
| 1116-1105 | IR | ht khung | Axetal | - | Không có trong phổ của xetal |
| 1100-1000 | IR | Si-O ht | Siloxan | - | - |
| 1100-1050 | IR | $ClO_4$ | Peclorat hữu cơ và vô cơ | - | - |
| 1098-1075 | IR | Dao động vòng kđx | Tetrahidrofuran | m | - |
| 1098-1063 | IR | ht khung | Xetal và axetal | - | - |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 1097 | IR | Dao động vòng kdx | Tetrahidropiran | m | - |
| 1085-1050 | IR, R | -C-OH ht | Ancol bậc 2 α-không no, n-ankylancol bậc 1, cacbinol không vòng bậc 2 với vòng 5 hay 6 | - | - |
| 1075-1020 | IR, R | -C-O-C- ht đx | Nhóm C=C-O-C trong ete vinylic và thơm | - | - |
| 1070 | IR, R | -C=C=C- ht đx | Allen và dẫn xuất ankyl của nó | | Cường độ mạnh trong phổ IR và Raman |
| 1060-1045 | IR | -S=O ht | Ankylsunfoxit | 300 | - |
| 1056-1-38 | IR | ht khung | Xetal và axetal | - | - |
| 1050 | IR, R | -C-OH ht | Ancol không no bậc 2, ancol bậc 3 phân nhánh và(hay) không no | m | - |
| 1050-1035 | IR | | Epoxi | - | - |
| 1050-1030 | IR | -P-O-C- ht | Ankyleste của axit oxiphotphoric | rm | - |
| 1046 | IR, R | -N=N- | Hợp chất azo thơm | | Cường độ yếu trong phổ IR |
| 1030 | R | -S=O ht | RSOR | - | - |
| 1028 | R, IR | Dao động vòng đx | Oxit trimetylen | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 1025-1017 | IR | Dao động vòng | Ankylxiclopropan | - | - |
| 1000-950 | IR | Dao động vòng | Ankylxiclobutan | - | - |
| 996 | IR | -C-D bd | Tetradơterimetan | - | - |
| 990 | IR | -C-H bd không phẳng ở C=C-H | $RCH=CH_2$ | 30-50 | Cũng ở 910 |
| 980-971 | IR, R | Dao động vòng kđx | Oxit trimetylen | | Cường độ mạnh trong phổ IR |


https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 980-965 | IR | -C-H bd không phẳng ở C=C-H | RHC=CHR' *(trans)* | 100 | - |
| 980-930 | IR | $ClO_3^-$ | Ion clorat | | |
| 970 | R | Dao động vòng | Xiclobutan | m | - |
| 958 | IR, R | Dao động vòng đx | 1.3.5-Trioxan | - | - |
| 940 | IR | C-O-C ht đx | Đimetyl ete (hơi) | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 935 | IR | -O-H bd không phẳng | Đime của axit cacboxylic | - | - |
| 930 | IR, R | C-C ht | Nhóm *tert*-butyl | y | - |
| 930-910 | IR, R | $ClO_3^-$ | Ion clorat | | Cường độ mạnh trong phổ Raman, yếu trong phổ IR |
| 918 | R | C-O-C ht đx | Đimetyl ete (hơi) | y | - |
| 917 | IR | - | Dẫn xuất của axit béo với nhóm epoxi ở mạch nhánh | - | - |
| 913 | IR, R | Dao động vòng đx | Tetrahidrofuran | - | Cũng ở 840 |
| 910 | IR | Dao động vòng | Ankylxiclobutan | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 910 | IR | -C-H bd không phẳng ở C=C-H | $RHC=CH_2$ | - | - |
| 893 | IR | - | Epoxi *(trans)* | 100-150 | Cũng ở 990 |
| 890 | R | Dao động vòng | Xiclopentan | - | - |
| 890 | IR | -C-H bd không phẳng ở C=C-H | $R'RC=CH_2$ | - | - |
| 885-870 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,4-tri | 100-150 | - |
| | | | | 20 | Cũng ở 825-805 |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 880 | IR, R | -C-N- ht | Hợp chất nitro béo | - | - |
| 877 | IR, R | -O-O- ht | $H_2O_2$, peoxit hữu cơ | | Cường độ mạnh trong phổ Raman, yếu trong phổ IR. Không có ở tất cả các peoxit |
| 870 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 5 lần | - | - |
| 870-855 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,4,5-tetra | - | - |
| 860-715 | IR | -Si-C- ht | Silan | - | - |
| 856-840 | IR | Dao động vòng kđx | Oxit etilen | | Cường độ mạnh trong phổ IR |
| 850-840 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,3,5-tetra | - | - |
| 850-830 | I | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,3,5-tri | - | - |
| 849 | IR | -C-N- ht | Hợp chất nitro thơm | - | - |
| 840 | IR | - | Dẫn xuất của axit béo với nhóm etoxi ở mạch nhánh | - | Cũng ở 917 |
| 840-815 | IR | $NO_3^-$ | Ion nitrat | m | - |
| 840-810 | IR | -C-H bd không phẳng ở C=C-H - | R'RC=CHR'' | - | - |
| 840-800 | IR | -C-H bd | Liên kết đôi thế 3 lần trong vòng 6 | - | 2 vạch |
| 838 | IR | -S-H bd phẳng | Axit thioaxetic | - | - |
| 835-795 | IR, R | C-C ht (?) | Nhóm isopropyl và *tert*-butyl | | Cường độ mạnh trong phổ Raman, yếu trong phổ IR. |
| 833 | IR | - | Epoxi *(cis)* | - | - |
| 833-810 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,4-đi | - | - |

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 832 | R | -S-H bd phẳng | Etylmecaptan | - | - |
| 825-805 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,4-tri | 100 | - |
| 822 | R | Dao động vòng | Xiclohexan (dạng thuyền) | - | - |
| 814 | IR | -N-O ht | metyl nitrit *(trans)*, hơi | - | - |
| 813 | R | $NO_2^-$ | Ion nitrit | - | - |
| 813 | IR, R | Dao động vòng kđx | Tetrahidropiran | | Cường độ mạnh trong phổ Raman |
| 810-800 | IR, R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,3,4-tetra | - | - |
| 810-790 | IR | $BrO_3^-$ | Ion bromat | - | - |
| 802 | R | Dao động vòng | Xiclohexan (dạng ghế) | - | - |
| 802-790 | IR | -O-N=O | $RCH_2$-O-N=O *(trans)* | - | Hơi |
| 800-770 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,3-đi | - | Cũng ở 710-690. Không có trong phổ Raman |
| 800-650 | IR | C-H bd | Liên kết đôi thế 2 lần trong vòng 6 | 50-150 | - |
| 785-730 | IR | $IO_3^-$ | Ion iodat | - | - |
| 783-775 | IR | -O-N=O ht | RR'C-O-N=O | - | Hơi |
| 780-760 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,3-tri | - | Cũng ở 745-705 |
| 780-710 | IR | $>CCl_2$, $-CCl_3$ | Hợp chất no | - | - |
| 773 | IR | C-Cl ht | $CCl_4$ | - | - |
| 764-751 | IR | -O-N=O ht | RR'R"C-O-N=O | - | Hơi |
| 760-740 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2-đi | 100-500 | Không có trong phổ Raman |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số, $cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 751 | IR | -P=S ht | Thiophotphoryl clorua | - | - |
| 750 | IR | $NO_2$ | Ion nitrit | - | - |
| 750-650 | IR | -P-C- ht | - | - | - |
| 750-600 | IR | -C-S-C- ht | Diankylsunfua | - | - |
| 747-737 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế mono | 100-300 | Cũng ở 701-694. Không có trong phổ Raman |
| 745-705 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,3-tri | - | Cũng ở 780-760. Không có trong phổ Raman |
| 742-716 | R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,4-tri | - | Không có trong phổ Raman |
| 736-711 | R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2-đi | - | Không có trong phổ Raman |
| 733 | R | Dao động vòng | Xiclopentan | - | - |
| 725-675 | IR | -C-H bd không phẳng ở -C=C-H | RHC=CHR' *(cis)* | - | - |
| 721-711 | R | -C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,3-đi | - | Không có trong phổ IR |
| 720 | IR | $CH_2$ con lắc | $-(CH_2)_n$ (n>4) | 3 | (trên mỗi nhóm $CH_2$). Vạch kép trong phổ (trạng thái rắn). |
| 712 | IR | C-Cl ht | $CHCl_3$ | - | - |
| 710-690 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,3-đi | 100 | Cũng ở 800-770. Không có trong phổ Raman |
| 705-685 | IR, R | -C-S- ht | $CH_3$-S- | - | - |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 703 | R | Dao động vòng | Xiclooctan | - | - |
| 701-694 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế mono | 100-200 | Cũng ở 747-737. Không có trong phổ Raman |
| 700-680 | IR | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế mono | - | Cũng ở 850-830. Không có trong phổ Raman |
| 700-650 | IR | P=S ht (?) | Thiophotphat hữu cơ | - | - |
| 700-600 | IR, R | C-S-H ht | mecaptan | | Cường độ mạnh trong phổ Raman, yếu trong phổ IR. |
| 700-600 | IR | - | Phức kim loại với axetylaxetat | - | - |
| 689-680 | IR | O-N=O bd | $RCH_2$-O-N=O *(cis)* | - | Hơi |
| 682-678 | IR | O-N=O bd | RR'C-O-N=O | - | Hơi |
| 680 | IR | $CBr_2$-$CBr_3$ | Hợp chất no | - | - |
| 675 | IR | O-D bd không phẳng | R-COOD (đime) | - | - |
| 671 | IR | C-H bd | Benzen | 500 | Không có trong phổ Raman |
| 669 | IR | C-Br ht | $CBr_4$ | - | - |
| 660-630 | IR, R | -C-S- ht | $RCH_2$-S- | - | - |
| 656 | IR | C-Cl ht | $CH_3CH_2Cl$ | - | - |
| 652-651 | R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,2,3-tri | - | Không có trong phổ Raman |
| 650-600 | IR, R | -C≡C-H bd | Dẫn xuất axetilen thế mono | m | Hoạ âm ở 1260 |
| 650-250 | IR | - | Dẫn xuất benzen | - | Đặc trưng cho nhóm thế |

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi
https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số, $cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 630-600 | IR, R | -C-S- ht | RR'HC-S- | - | - |
| 628-620 | IR | $ClO_4$ | Peclorat hữu cơ và vô cơ | - | - |
| 625-581 | IR | -O-N=O bd | $RH_2C$-O-N=O *(trans)* | - | Hơi |
| 621-613 | IR | -O-N=O bd | RR'R"C-O-N=O | - | Hơi |
| 620 | R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế mono | - | Không có trong phổ Raman |
| 617 | IR | -O-N=O bd | $CH_3$-O-N=O *(cis)* | - | Hơi |
| 615 | IR | C-Cl ht | $(CH_3)_2HC$-Cl | - | - |
| 610 | IR, R | -C-$NO_2$ bd | Hợp chất nitro béo | - | - |
| 610-560 | R | -O-$NO_2$ bd | Este của axit nitric | m | - |
| 605-594 | IR | -O-N=O bd | RR'HC-O-N=O | - | Hơi |
| 600-570 | IR, R | -C-S- ht | RR'R"C-S- | - | - |
| 594 | I | C-Br ht | $CH_3$-Br | - | - |
| 580 | IR, R | - | RHC=CHR' *(trans)* | - | Trong phổ Raman cũng có ở 413 và 297 |
| 570 | IR | C-Cl ht | $(CH_3)_3C$-Cl | - | - |
| 570-554 | R | C-H bd | Dẫn xuất benzen thế 1,3,5-tri | - | Không có ở phổ IR |
| 565 | IR | -O-N=O | $CH_3$-O-N=O *(trans)* | - | Hơi |
| 550 | IR | - | RCH=$CH_2$ | - | - |
| 550-450 | IR, R | -S-S- ht | Ankyl đisunfua | - | - |

Kết nối Bảo tồn tinh và khám phá



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 18 (tiếp theo).*

| Tần số,$cm^{-1}$ | Loại phổ | Loại dao động | Dạng hợp chất | Cường độ | Ghi chú |
|---|---|---|---|---|---|
| 536 | IR | C-Br ht | $(CH_3)_2CH$-Br | - | - |
| 522 | IR | C-I ht | $CH_3$-I | - | - |
| 514 | IR | C-Br ht | $(CH_3)_3C$-Br | - | - |
| 500 | IR | C-I ht | $CH_3CH_2$-I | - | - |
| 495 | IR | C-I ht | $(CH_3)_2CH$-I | - | - |
| 490 | IR | C-I ht | $(CH_3)_3C$-I | - | - |
| 490 | IR | | RHC=CHR' *trans)* | - | - |
| 490 | R | - | RHC=CHR' *trans)* | - | Cũng ở 210 |
| 490-430 | IR | -S-S- ht | Aryl đisunfua | y | - |
| 435 | R | - | $RHC=CH_2$ | - | - |
| 434 | R | - | $RR'C=CH_2$ | - | Cũng ở 394, 261 |
| 334-234 | R | C-C bd | mạch *n*-parafin | - | Tần số giảm khi kéo dài mạch |
| 332 | R | -S-H bd không phẳng | mecaptan | - | - |
| 319 | IR | C-Cl bd | $CCl_4$ | - | - |
| 183 | IR | C-Br bd | $CBr_4$ | - | - |

**Ghi chú:**

ht: hoá trị bd: biến dạng m: mạnh rm: rất mạnh bđ: biến đổi

đx: đối xứng kđx: không đối xứng y: yếu ry: rất yếu tb: trung bình

IR: Phổ hồng ngoại *R: Phổ Raman*

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

## Bảng 19. Bảng tính hằng số cộng tính Xule đối với các dẫn xuất của metan

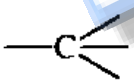
$\delta = 0{,}23 + \sum \sigma_{\text{hiệu dụng}}$ , $\sigma_{\text{hiệu dụng}}$: hằng số Xule

| Nhóm thế | $\sigma_{effect}$ | Nhóm thế | $\sigma_{effect}$ |
|---|---|---|---|
| Cl | 2,53 | $CH_3$ | 0,47 |
| Br | 2,33 | C=C | 1,32 |
| I | 1,82 | C≡C | 1,44 |
| $NR_2$ | 1,57 | $C_6H_5$ | 1,65 |
| OH | 2,56 | $CF_3$ | 1,14 |
| OR | 2,56 | C≡N | 1,70 |
| $OC_6H_5$ | 3,23 | COR | 1,70 |
| O(O=)CR | 3,13 | COOR | 1,50 |
| SR | 1,64 | $CONR_2$ | 1,59 |

Kết nối
Blog công nghệ và khám phá

## Bảng 20. Độ chuyển dịch hóa học proton.

*1. Độ chuyển dịch hóa học của các nhóm metyl, metilen và metin thế 1 lần.*

| R | $CH_3$-R | $-CH_2$-R | >CH-R |
|---|---|---|---|
|  | 0,8-1,4 | 1,25-1 | 1,5-1,6 |
| a) Nhóm ankyl cách nhóm chức 1 nguyên tử cacbon | | | |
| -C-N | 0,9-1,1 | 1,2-1,6 | |
| -C-N-COR | 1,2 | | |
| -C-CO-R | 0,9-1,1 | 1,6-1,9 | |
| -C-CO-OR (hay $NR_2$) | 1,1-1,2 | 1,9-2,3 | |
| -C-COCl | 1,7 | | |
| -C-C=C | 1,3 | 1,2-1,6 | |
| -C-Ar | 1,1-1,5 | 1,6-1,8 | |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*(Bảng 20 - tiếp theo).*

| R | $CH_3$-R | -$CH_2$-R | >CH-R |
|---|---|---|---|
| -C-OR | 1,1-1,3 | 1,2-1,8 | 2,0 |
| -C-O-COR hay -C-O-Ar | 1,1-1,3 | 1,5 | |
| -C-Cl | 1,4-1,6 | 1,6-2,0 | 1,4-1,6 |
| -C-Br | 1,6-1,8 | 1,7-2,0 | 1,7-1,8 |
| C-I | 1,9-2,0 | 1,7-1,9 | ,14-1,6 |
| -C-$SO_2$R | 1,6 | 2,2 | |
| -C-$NO_2$ | 1,6 | 2,1 | |
| **b) Nhóm ankyl gắn với nhóm chức** | | | |
| -Si | 0 | 1 | |
| -C=C- | 1,5-2,1 | 1,8-2,3 | 2,8 |
| -C-C-COR | 1,9-2,1 | 2,4 | |
| -C=C-OR | | 2,9 | |
| —C=C<br>\|<br>COOR (hay CN) | 1,9-2,0 | 2,4 | |
| —C=C<br>\|<br>OCOR | 1,9 | | |
| —C=C<br>\|<br>C=C | 1,8 | | |
| -Ar | 2,1-2,5 | 2,5-3,0 | 2,7-2,9 |
| -C≡N | 2,0 | | |
| -C=NOH | 1,8 | | |
| -COR (andehit, xeton, axit, amit và este của axit) | 1,9-2,2 | 2,0-2,4 | 2,5-2,7 |
| -COCl (hay Br) | 2,7-2,8 | | |
| -CO-C=C hay -CO-Ar | 1,8-2,7 | | |
| -COSR | 2,3-2,5 | | |
| -S-R | 2,1 | 2,4 | |
| —N< | 2,1-2,3 | 2,3-3,2 | 2,7-2,9 |



https://tieulun.hopto.org

*(Bảng 20 - tiếp theo).*

| R | $CH_3$-R | -$CH_2$-R | >CH-R |
|---|---|---|---|
| -N-COR<br>-N-$SO_2$R<br>-N-Ar | 2,8-3,1 | 3,2-3,4 | |
| -N=N- | 2,3 | | |
| -$N^+$ | 3,3 | 3,4 | |
| -OH | 3,4 | 3,6 | 3,8 |
| -OR | 3,2-3,6 | 3,3-3,6 | 3,5-4,1 |
| -O-CO-R<br>-O-Ar | 3,6-4,0 | 3,9-4,3 | 4,8-5,1 |
| -OB$(OR)_2$ | 3,3 | | |
| -Cl | 3,1 | 3,3-3,6 | 3,9-4,1 |
| -Br | 2,6 | 3,2-3,6 | 4,0-4,2 |
| -I | 2,1 | 3,0-3,2 | 4,2 |
| -F | 4,3 | | |
| -SOR | 2,5 | | |
| -$SO_2$R | 3,1 | 2,9 | |
| -$SO_2$Cl | 3,6 | | |
| -$SO_2$F | 3,3 | 3,3 | |
| -O-SOOR | 3,6 | | |
| -O-$SO_2$OR | 3,9 | | |
| -S-C≡N | 2,6 | | |
| -N=C-S | | 3,6 | |
| -$NO_2$ | 4,3 | 4,4 | 4,7 |

***2. Độ chuyển dịch hóa học của nhóm metin gắn với nhóm chức.***

| Nhóm thế | δ, ppm | Nhóm thế | δ, ppm |
|---|---|---|---|
| -C=C- | 3,5 | $(OR)_3$ | 5,0 |
| Ar | 4,2 | $Br_3$ | 6,8 |
| Ar | 6,6 | $Cl_3$ | 7,1 |
| C=C | 4,1 | | |
| OR | | | |

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

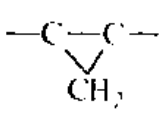
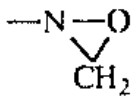
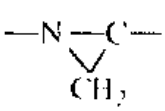
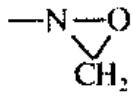
*3. Độ chuyển dịch hóa học của nhóm metyl thế 2 lần.*

| Nhóm thế | -Br | -Cl | -Ar | -$NR_2$ | -OH | -OR | -OAr | -OOCR | -SR | -C=C- | -C≡C- | -C≡N | -RC=O | -COOR | -$CONR_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -Br | 4,1 | 5,2 | 4,4 | 4,1 | 5,1 | 4,9 | 5,8 | 5,7 | 4,2 | 3,9-4,4 | 3,8 | 3,7 | 4,3 | 4,1 | 4,2 |
| | -Cl | 5,3 | 4,5 | 4,4 | 5,3 | 5,1 | 6,0 | 5,9 | 4,4 | 4,0 | 4,1 | 4,1 | 4,5 | 4,2 | 4,3 |
| | | -Ar | 3,8 | 3,1 | 4,6 | 4,5 | 5,2 | 5,3 | 3,7 | 3,4-3,9 | 3,5 | 3,7 | 3,8 | 3,6 | 3,6 |
| | | | -$NR_2$ | 3,4 | 4,3 | 4,1 | 5,0 | 4,9 | 3,4 | 3,2 | 3,2 | 3,5 | 3,5 | 3,3 | 3,4 |
| | | | | -OH | 5,3 | 5,1 | 6,0 | 5,9 | 4,4 | 4,1 | 4,3 | 4,5 | 4,5 | 4,3 | 4,4 |
| | | | | | -OR | 4,5-5,0 | 5,8 | 5,7 | 4,2 | 3,9 | 4,2 | 4,2 | 4,3 | 4,2 | 4,3 |
| | | | | | | -OAr | 6,7 | 6,6 | 5,1 | 4,8 | 4,9 | 5,2 | 5,2 | 5,1 | 5,1 |
| | | | | | | | -OOCR | 6,5 | 5,0 | 4,7 | 4,8 | 5,1 | 5,1 | 4,9 | 4,9 |
| | | | | | | | | -SR | 3,5 | 3,1 | 3,3 | 3,6 | 3,6 | 3,4 | 3,5 |
| | | | | | | | | | -C=C- | 2,9 | 3,0 | 3,2 | 3,3 | 3,1 | 3,1 |
| | | | | | | | | | | -C≡C- | 3,1 | 3,4 | 3,4 | 3,2 | 3,3 |
| | | | | | | | | | | | -C≡N | 3,6 | 3,6 | 3,5 | 3,5 |
| | | | | | | | | | | | | -RC=O | 3,6 | 3,5 | 3,5 |
| | | | | | | | | | | | | | -COOR | 3,3 | 3,4 |
| | | | | | | | | | | | | | | -$CONR_2$ | 3,4 |

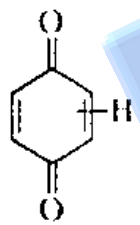
Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

https://tieulun.hopto.org

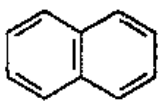
*4. Độ chuyển dịch hóa học của vòng 3.*

| Vòng | δ, ppm | Vòng | δ, ppm |
|---|---|---|---|
|  | 0,2 |  | 2,3 |
|  | 1,5 |  | 2,7 |

***5. Độ chuyển dịch hóa học trong hợp chất axetilen và olefin.***

| Vòng | δ, ppm | Vòng | δ, ppm |
|---|---|---|---|
| -C≡C-H | 2,3-2,9 | Br-CH=C- | 6,6-7,0 |
| $H_2C$=C< | 4,6 | CH=C-C≡C | 5,7 |
| -CH=C< | 5,1 | Ar-C=CH- | 5,3-5,4 |
| -C=CH-COR (andehit, xeton, axit và este) | 5,7-6,0 | ArCH=C-Ar | 7,0 |
| -C=CH-OR | 6,2 | ArCH=C-Br | 7,1 |
| -CH=C-OR | 4,5-5,5 | ArC=CHBr | 7,6 |
| R-CO-CH=C-COR | 6,0-6,1 | ArC=CH-COR (andehit, xeton, axit và este) | 6,3-7,0 |
|  | 6,8-6,9 | Ar-CH=C-CO-R (andehit, xeton, axit và este) | 7,4-7,7 |

***6. Độ chuyển dịch hóa học trong các dẫn xuất benzen.***

| Hợp chất | δ, ppm | Hợp chất | δ, ppm |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5R$, $C_6H_5X$* | 7,1-7,3 | $C_6H_5NO_2$ | 7,7 |
| $C_6H_5NH_2$ | 6,5 | $C_6H_5$-C=C- | 7,1-7,5 |
| $C_6H_4X_2$ | 7,2-7,4 | $C_6H_5$-C≡C- | 7,3 |
| $C_6H_4R_2$ và poliankylbenzen | 6,6-7,1 | $C_6H_5CO$-R | 7,5 |
| $C_6H_5OR$ | 6,8 |  vị trí 1<br>vị trí 2 | 7,7<br>7,4 |
| $C_6H_4(OR)_2$ | 6,7 | | |

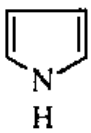
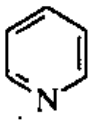
* X=halogen

Ket noi
Blog công nghệ và chia sẻ


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***7. Độ chuyển dịch hóa học trong dị vòng.***

| Hợp chất | δ, ppm | Hợp chất | δ, ppm |
|---|---|---|---|
|  vị trí 2<br>vị trí 3 | 6,6<br>6,1 | vị trí 2<br>vị trí 3 | 7,4<br>5,7-6,3 |
| vị trí 2<br>vị trí 3 | 7,2<br>7,0 |  vị trí 2<br>vị trí 3<br>vị trí 4 | 8,5<br>7,2<br>7,6 |

***8. Độ chuyển dịch hóa học trong andehit.***

| Hợp chất | δ, ppm |
|---|---|
| RCHO | 9,6-9,8 |
| -C=C-CHO | 9,4-9,7 |
| ArCHO | 9,6-10,1 |

***9. Độ chuyển dịch hóa học trong các nhóm chức khác.***

| Hợp chất | δ, ppm |
|---|---|
| ROCOH | 8,0 |
| Ar-CH=N—N- | 8,5 |
| $RNH_2$ và $R_2NH$ | 1,7 |
| ROH: | |
| bậc 1 và bậc 2 | 5,1 |
| bậc 3 | 3,5 |
| phenol | 7,6 |



https://tieulun.hopto.org

# Bảng 21
# Một số đại lượng vật lí quan trọng

## 1. Các hằng số vật lí

| Hằng số | Kí hiệu | Giá trị |
|---|---|---|
| Tốc độ ánh sáng | c | $2,99792.10^{8}$ m/s |
| Hằng số Planck | h | $6,6262.10^{-34}$ J.s |
| Số Avogadro | N | $6,02204.10^{23}$ $mol^{-1}$ |
| Hằng số khí | R | 8,314 J/(K.mol) |
| Hằng số Boltzmann | k | $1,38066.10^{-23}$ J/K |
| Khối lượng tĩnh của proton | $m_p$ | $1,67265.10^{-27}$ kg |
| Khối lượng tĩnh của electron | $m_e$ | $9,10953.10^{-31}$ kg |
| Khối lượng tĩnh của nơtron | $m_n$ | $1,67495.10^{-27}$ kg |
| Điện tích của electron | e | $1,60219.10^{-19}$ C |
| Manhêton Bohr | $\mu_B$ | $9,27408.10^{-24}$ $J.T^{-1}$ |
| Manhêton hạt nhân | $\mu_N$ | $5,05082.10^{-27}$ $J.T^{-1}$ |
| Hằng số Rydberg | $R_\infty$ | $1,09737318.10^{7}$ $m^{-1}$ |
| Momen từ electron | $\mu_e$ | $9,28482.10^{-24}$ $J.T^{-1}$ |
| Momen từ proton | $\mu_p$ | $1,4106171.10^{-26}$ $J.T^{-1}$ |

## 2. Bảng chuyển đổi các hệ số bức xạ điện từ

| Đơn vị x | Tần số (Hz) | Số sóng ($cm^{-1}$) | kcal/mol | erg | eV | Chiều dài sóng (cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hz | 1,00x | $3,34.10^{-11}$x | $9,54.10^{-14}$x | $6,63.10^{-27}$x | $4,14.10^{-15}$x | $3,00.10^{10}x^{-1}$ |
| $cm^{-1}$ | $3,00.10^{10}$x | 1,00x | $2,86.10^{-3}$x | $1,99.10^{-16}$x | $1,24.10^{-4}$x | $1,00x^{-1}$ |
| kcal/mol | $1,05.10^{13}$x | $3,50.10^{2}$x | 1,00x | $6,95.10^{-14}$x | $4,34.10^{-2}$x | $2,86.10^{-3}x^{-1}$ |
| erg | $1,51.10^{26}$x | $5,04.10^{15}$x | $1,44.10^{13}$x | 1,00x | $6,24.10^{11}$x | $1,99.10^{-16}x^{-1}$ |
| eV | $2,42.10^{14}$x | $8,07.10^{3}$x | 2,31.10x | $1,60.10^{-12}$x | 1,00x | $1,24.10^{-4}x^{-1}$ |
| cm | $3,00.10^{10}x^{-1}$ | $1,00x^{-1}$ | $2,86.10^{-3}x^{-1}$ | $1,99.10^{-16}x^{-1}$ | $1,24.10^{-4}x^{-1}$ | 1,00x |
| nm | $3,00.10^{17}x^{-1}$ | $1,00.10^{7}x^{-1}$ | $2,86.10^{4}x^{-1}$ | $1,99.10^{9}x^{-1}$ | $1,24.10^{3}x^{-1}$ | $1,00.10^{-7}$x |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## 3. Bảng chuyển đổi các hệ số năng lượng

| | erg | jun | calo | lit.atmotphe | electron-von |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 erg= | 1 | $10^{-7}$ | $2,3901.10^{-8}$ | $9,8687.10^{-10}$ | $6,2418.10^{11}$ |
| 1 jun= | $10^{7}$ | 1 | $2,3901.10^{-1}$ | $9,8687.10^{-3}$ | $6,2418.10^{18}$ |
| 1 calo= | $4,1840.10^{7}$ | 4,1840 | 1 | $4,1291.10^{-2}$ | $2,6116.10^{19}$ |
| 1 lit.atmotphe= | $1,0133.10^{9}$ | $1,0133.10^{2}$ | 24,218 | 1 | $6,3248.10^{20}$ |
| 1 electron-von= | $1,6021.10^{-12}$ | $1,6021.10^{-19}$ | $3,8291.10^{-20}$ | $1,5811.10^{-21}$ | 1 |

## 4. Quan hệ giữa các đơn vị của một số đại lượng vật lí

| Đại lượng | Tên gọi | Kí hiệu | CGSE | CGSM |
|---|---|---|---|---|
| Chiều dài | met | m | $10^{2}$ cm | $10^{2}$ cm |
| Khối lượng | kilogam | kg | $10^{3}$ g | $10^{3}$ g |
| Thời gian | giây | s | 1s | 1s |
| Cường độ dòng điện | ampe | A | $3.10^{9}$ | $10^{-1}$ |
| Nhiệt độ nhiệt động | kenvin | K | | |
| Số lượng vật chất | mol | mol | | |
| Cường độ ánh sáng | candela | cd | | |
| Tốc độ | met/giây | m/s | $10^{2}$ cm/s | $10^{2}$ cm/s |
| Năng lượng và công | jun | J | $10^{7}$ erg | $10^{7}$ erg |
| Lực | niutơn | N | $10^{5}$ din | $10^{5}$ din |
| Công suất | oat | W | $10^{7}$ erg/s | $10^{7}$ erg/s |
| Điện tích | culông | C | $3.10^{9}$ | $10^{-1}$ |
| Điện áp | vôn | V | 1/300 | $10^{8}$ |
| Cường độ điện trường | vôn/met | V/m | $1/3.10^{4}$ | $10^{6}$ |
| Điện dung | fara | F | $9.10^{11}$ cm | $10^{9}$ |
| Điện trở | ôm | Ω | $1/9.10^{11}$ | $10^{-9}$ |
| Độ cảm ứng từ | tesla | T | $1/3.10^{6}$ | $10^{4}$ gaus (Gs) |
| Từ thông | vêbe | Wb | 1/300 | $10^{8}$ macxoen(Mxw) |
| Cường độ từ trường | ampe/met | A/m | $12\pi.10^{7}$ | $4\pi.10^{-3}$oelet (Oe) |
| Độ cảm ứng | henri | H | $1/9.10^{11}$ | $10^{9}$ |
| Quang thông | lumen | lm | | |
| Độ chói | candela/$m^2$ | cd/$m^2$ | | |



https://tieulun.hopto.org

# Bảng 22
## Bảng chuyển đổi chiều dài bước sóng và số sóng

| Bước sóng µm | Số sóng $cm^{-1}$ | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 2,0 | 5000 | 4975 | 4950 | 4926 | 4902 | 4878 | 4854 | 4831 | 4808 | 4785 |
| 2,1 | 4762 | 4739 | 4717 | 4695 | 4673 | 4651 | 4630 | 4608 | 4587 | 4566 |
| 2,2 | 4545 | 4525 | 4505 | 4484 | 4464 | 4444 | 4425 | 4405 | 4386 | 4367 |
| 2,3 | 4348 | 4329 | 4310 | 4292 | 4274 | 4255 | 4237 | 4219 | 4202 | 4184 |
| 2,4 | 4167 | 4149 | 4132 | 4115 | 4098 | 4082 | 4065 | 4049 | 4032 | 4016 |
| 2,5 | 4000 | 3984 | 3968 | 3953 | 3937 | 3922 | 3906 | 3891 | 3876 | 3861 |
| 2,6 | 3846 | 3831 | 3817 | 3802 | 3788 | 3774 | 3759 | 3745 | 3731 | 3717 |
| 2,7 | 3704 | 3690 | 3676 | 3663 | 3650 | 3636 | 3623 | 3610 | 3597 | 3584 |
| 2,8 | 3571 | 3559 | 3546 | 3534 | 3521 | 3509 | 3497 | 3484 | 3472 | 3460 |
| 2,9 | 3448 | 3436 | 3425 | 3413 | 3401 | 3390 | 3378 | 3367 | 3356 | 3344 |
| 3,0 | 3333 | 3322 | 3311 | 3300 | 3289 | 3279 | 3268 | 3257 | 3247 | 3236 |
| 3,1 | 3226 | 3215 | 3205 | 3195 | 3185 | 3175 | 3165 | 3155 | 3145 | 3135 |
| 3,2 | 3125 | 3115 | 3106 | 3096 | 3086 | 3077 | 3067 | 3058 | 3049 | 3040 |
| 3,3 | 3030 | 3021 | 3012 | 3003 | 2994 | 2985 | 2976 | 2967 | 2959 | 2950 |
| 3,4 | 2941 | 2933 | 2924 | 2915 | 2907 | 2899 | 2890 | 2882 | 2874 | 2865 |
| 3,5 | 2857 | 2849 | 2841 | 2833 | 2825 | 2817 | 2809 | 2801 | 2793 | 2786 |
| 3,6 | 2778 | 2770 | 2762 | 2755 | 2747 | 2740 | 2732 | 2725 | 2717 | 2710 |
| 3,7 | 2703 | 2695 | 2688 | 2681 | 2674 | 2667 | 2660 | 2653 | 2646 | 2639 |
| 3,8 | 2632 | 2625 | 2618 | 2611 | 2604 | 2597 | 2591 | 2584 | 2577 | 2571 |
| 3,9 | 2564 | 2558 | 2551 | 2545 | 2538 | 2532 | 2525 | 2519 | 2513 | 2506 |
| 4,0 | 2500 | 2494 | 2488 | 2481 | 2475 | 2469 | 2463 | 2457 | 2451 | 2445 |
| 4,1 | 2439 | 2433 | 2427 | 2421 | 2415 | 2410 | 2404 | 2398 | 2392 | 2387 |
| 4,2 | 2381 | 2375 | 2370 | 2364 | 2358 | 2353 | 2347 | 2342 | 2336 | 2331 |
| 4,3 | 2326 | 2320 | 2315 | 2309 | 2304 | 2299 | 2294 | 2288 | 2283 | 2278 |
| 4,4 | 2273 | 2268 | 2262 | 2257 | 2252 | 2247 | 2242 | 2237 | 2232 | 2227 |
| 4,5 | 2222 | 2217 | 2212 | 2208 | 2203 | 2198 | 2193 | 2188 | 2183 | 2179 |
| 4,6 | 2174 | 2169 | 2165 | 2160 | 2155 | 2151 | 2146 | 2141 | 2137 | 2132 |
| 4,7 | 2128 | 2123 | 2119 | 2114 | 2110 | 2105 | 2101 | 2096 | 2092 | 2088 |
| 4,8 | 2083 | 2079 | 2075 | 2070 | 2066 | 2062 | 2058 | 2053 | 2049 | 2045 |
| 4,9 | 2041 | 2037 | 2033 | 2028 | 2024 | 2020 | 2016 | 2012 | 2008 | 2004 |
| 5,0 | 2000 | 1996 | 1992 | 1988 | 1984 | 1980 | 1976 | 1972 | 1969 | 1965 |
| 5,1 | 1961 | 1957 | 1953 | 1949 | 1946 | 1942 | 1938 | 1934 | 1931 | 1927 |
| 5,2 | 1923 | 1919 | 1916 | 1912 | 1908 | 1905 | 1901 | 1898 | 1894 | 1890 |
| 5,3 | 1887 | 1883 | 1880 | 1876 | 1873 | 1869 | 1866 | 1862 | 1859 | 1855 |
| 5,4 | 1852 | 1848 | 1845 | 1842 | 1338 | 1835 | 1832 | 1828 | 1825 | 1821 |
| 5,5 | 1818 | 1815 | 1812 | 1808 | 1805 | 1802 | 1799 | 1795 | 1792 | 1788 |
| 5,6 | 1786 | 1783 | 1779 | 1776 | 1773 | 1770 | 1767 | 1764 | 1761 | 1757 |
| 5,7 | 1754 | 1751 | 1748 | 1745 | 1742 | 1739 | 1736 | 1733 | 1730 | 1727 |
| 5,8 | 1724 | 1721 | 1718 | 1715 | 1712 | 1709 | 1706 | 1704 | 1701 | 1698 |
| 5,9 | 1695 | 1692 | 1689 | 1686 | 1684 | 1681 | 1678 | 1675 | 1672 | 1669 |
| 6,0 | 1667 | 1664 | 1661 | 1658 | 1656 | 1653 | 1650 | 1647 | 1645 | 1642 |
| 6,1 | 1639 | 1637 | 1634 | 1631 | 1629 | 1626 | 1623 | 1621 | 1618 | 1616 |
| 6,2 | 1613 | 1610 | 1608 | 1605 | 1603 | 1600 | 1597 | 1595 | 1592 | 1590 |
| 6,3 | 1587 | 1585 | 1582 | 1580 | 1577 | 1575 | 1572 | 1570 | 1567 | 1565 |
| 6,4 | 1563 | 1560 | 1558 | 1555 | 1553 | 1550 | 1548 | 1546 | 1543 | 1541 |
| 6,5 | 1538 | 1536 | 1534 | 1531 | 1529 | 1527 | 1524 | 1522 | 1520 | 1517 |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

***Bảng 22 (tiếp theo)***

| Bước sóng μm | Số sóng cm $^{-1}$ | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 6,6 | 1515 | 1513 | 1511 | 1508 | 1506 | 1504 | 1502 | 1499 | 1497 | 1495 |
| 6,7 | 1493 | 1490 | 1488 | 1486 | 1484 | 1481 | 1479 | 1477 | 1475 | 1473 |
| 6,8 | 1471 | 1468 | 1466 | 1464 | 1462 | 1460 | 1458 | 1456 | 1453 | 1451 |
| 6,9 | 1449 | 1447 | 1445 | 1443 | 1441 | 1439 | 1437 | 1435 | 1433 | 1431 |
| 7,0 | 1429 | 1427 | 1425 | 1422 | 1420 | 1418 | 1416 | 1414 | 1412 | 1410 |
| 7,1 | 1408 | 1406 | 1404 | 1403 | 1401 | 1399 | 1397 | 1395 | 1393 | 1391 |
| 7,2 | 1389 | 1387 | 1385 | 1383 | 1381 | 1379 | 1377 | 1376 | 1374 | 1372 |
| 7,3 | 1370 | 1368 | 1366 | 1364 | 1362 | 1361 | 1359 | 1357 | 1355 | 1353 |
| 7,4 | 1351 | 1350 | 1348 | 1346 | 1344 | 1342 | 1340 | 1339 | 1337 | 1335 |
| 7,5 | 1333 | 1332 | 1330 | 1328 | 1326 | 1325 | 1323 | 1321 | 1319 | 1318 |
| 7,6 | 1316 | 1314 | 1312 | 1311 | 1309 | 1307 | 1305 | 1304 | 1302 | 1300 |
| 7,7 | 1299 | 1297 | 1295 | 1294 | 1929 | 1290 | 1289 | 1287 | 1285 | 1284 |
| 7,8 | 1282 | 1280 | 1279 | 1277 | 1276 | 1274 | 1272 | 1271 | 1269 | 1267 |
| 7,9 | 1266 | 1264 | 1263 | 1261 | 1259 | 1258 | 1256 | 1255 | 1253 | 1252 |
| 8,0 | 1250 | 1248 | 1247 | 1245 | 1244 | 1242 | 1241 | 1239 | 1238 | 1236 |
| 8,1 | 1235 | 1233 | 1232 | 1230 | 1229 | 1227 | 1225 | 1224 | 1222 | 1221 |
| 8,2 | 1220 | 1218 | 1217 | 1215 | 1214 | 1212 | 1211 | 1209 | 1208 | 1206 |
| 8,3 | 1205 | 1203 | 1202 | 1200 | 1199 | 1198 | 1196 | 1195 | 1193 | 1192 |
| 8,4 | 1190 | 1189 | 1188 | 1186 | 1185 | 1183 | 1182 | 1181 | 1179 | 1178 |
| 8,5 | 1176 | 1175 | 1174 | 1172 | 1171 | 1170 | 1168 | 1167 | 1166 | 1164 |
| 8,6 | 1163 | 1161 | 1160 | 1159 | 1157 | 1156 | 1155 | 1153 | 1152 | 1151 |
| 8,7 | 1149 | 1148 | 1147 | 1145 | 1144 | 1143 | 1142 | 1140 | 1139 | 1138 |
| 8,8 | 1136 | 1135 | 1134 | 1133 | 1131 | 1130 | 1129 | 1127 | 1126 | 1125 |
| 8,9 | 1124 | 1122 | 1121 | 1120 | 1119 | 1117 | 1116 | 1115 | 1114 | 1112 |
| 9,0 | 1111 | 1110 | 1109 | 1107 | 1106 | 1105 | 1104 | 1103 | 1101 | 1100 |
| 9,1 | 1099 | 1098 | 1096 | 1095 | 1094 | 1093 | 1092 | 1091 | 1089 | 1088 |
| 9,2 | 1087 | 1086 | 1085 | 1083 | 1082 | 1081 | 1080 | 1079 | 1078 | 1076 |
| 9,3 | 1075 | 1074 | 1073 | 1072 | 1071 | 1070 | 1068 | 1067 | 1066 | 1065 |
| 9,4 | 1064 | 1063 | 1062 | 1060 | 1059 | 1058 | 1057 | 1056 | 1055 | 1054 |
| 9,5 | 1053 | 1052 | 1050 | 1049 | 1048 | 1047 | 1046 | 1045 | 1044 | 1043 |
| 9,6 | 1042 | 1041 | 1040 | 1038 | 1037 | 1036 | 1035 | 1034 | 1033 | 1032 |
| 9,7 | 1031 | 1030 | 1029 | 1028 | 1027 | 1026 | 1025 | 1024 | 1022 | 1021 |
| 9,8 | 1020 | 1019 | 1018 | 1017 | 1016 | 1015 | 1014 | 1013 | 1012 | 1011 |
| 9,9 | 1010 | 1009 | 1008 | 1007 | 1006 | 1005 | 1004 | 1003 | 1002 | 1001 |
| 10,0 | 1000 | 999 | 998 | 997 | 996 | 995 | 994 | 993 | 992 | 991 |
| 10,1 | 990 | 989 | 988 | 987 | 986 | 985 | 984 | 983 | 982 | 981 |
| 10,2 | 980 | 979 | 978 | 978 | 977 | 976 | 975 | 974 | 973 | 972 |
| 10,3 | 971 | 970 | 969 | 968 | 967 | 966 | 965 | 964 | 963 | 962 |
| 10,4 | 962 | 961 | 960 | 959 | 958 | 957 | 956 | 955 | 954 | 953 |
| 10,5 | 952 | 951 | 951 | 950 | 949 | 948 | 947 | 946 | 945 | 944 |
| 10,6 | 943 | 943 | 942 | 941 | 940 | 939 | 938 | 937 | 936 | 935 |
| 10,7 | 935 | 934 | 933 | 932 | 931 | 930 | 929 | 929 | 928 | 927 |
| 10,8 | 926 | 925 | 924 | 923 | 923 | 922 | 921 | 920 | 919 | 918 |
| 10,9 | 917 | 917 | 916 | 915 | 914 | 913 | 912 | 912 | 911 | 910 |
| 11,0 | 909 | 908 | 907 | 907 | 906 | 905 | 904 | 903 | 903 | 902 |
| 11,1 | 901 | 900 | 899 | 898 | 898 | 897 | 896 | 895 | 894 | 894 |
| 11,2 | 893 | 892 | 891 | 890 | 890 | 889 | 888 | 887 | 887 | 886 |
| 11,3 | 885 | 884 | 883 | 883 | 882 | 881 | 880 | 880 | 879 | 878 |
| 11,4 | 877 | 876 | 876 | 875 | 874 | 873 | 873 | 872 | 871 | 870 |
| 11,5 | 870 | 869 | 868 | 867 | 867 | 866 | 865 | 864 | 864 | 863 |



https://tieulun.hopto.org

*Bảng 22 (tiếp theo)*

| Bước sóng µm | Số sóng cm⁻¹ | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 11,6 | 862 | 861 | 861 | 860 | 859 | 857 | 858 | 857 | 856 | 855 |
| 11,7 | 855 | 854 | 853 | 853 | 852 | 851 | 850 | 850 | 849 | 848 |
| 11,8 | 847 | 847 | 846 | 845 | 845 | 844 | 843 | 842 | 842 | 841 |
| 11,9 | 840 | 840 | 839 | 838 | 838 | 837 | 836 | 835 | 835 | 834 |
| 12,0 | 833 | 833 | 832 | 831 | 831 | 830 | 829 | 829 | 828 | 827 |
| 12,1 | 826 | 820 | 825 | 824 | 824 | 823 | 822 | 822 | 821 | 820 |
| 12,2 | 820 | 819 | 818 | 818 | 817 | 816 | 816 | 815 | 814 | 814 |
| 12,3 | 813 | 812 | 812 | 811 | 810 | 810 | 809 | 808 | 808 | 807 |
| 12,4 | 806 | 806 | 805 | 805 | 804 | 803 | 803 | 802 | 801 | 801 |
| 12,5 | 800 | 799 | 799 | 798 | 797 | 797 | 796 | 796 | 795 | 794 |
| 12,6 | 794 | 793 | 792 | 792 | 791 | 791 | 790 | 789 | 789 | 788 |
| 12,7 | 787 | 787 | 786 | 786 | 785 | 784 | 784 | 783 | 782 | 782 |
| 12,8 | 781 | 781 | 780 | 779 | 779 | 778 | 778 | 777 | 776 | 776 |
| 12,9 | 775 | 775 | 774 | 773 | 773 | 772 | 772 | 771 | 770 | 770 |
| 13,0 | 769 | 769 | 768 | 767 | 767 | 766 | 766 | 765 | 765 | 764 |
| 13,1 | 763 | 763 | 762 | 762 | 761 | 760 | 760 | 759 | 759 | 758 |
| 13,2 | 758 | 757 | 756 | 756 | 755 | 755 | 754 | 754 | 753 | 752 |
| 13,3 | 752 | 751 | 751 | 750 | 750 | 749 | 749 | 748 | 747 | 747 |
| 13,4 | 746 | 746 | 745 | 745 | 744 | 743 | 743 | 742 | 742 | 741 |
| 13,5 | 741 | 740 | 740 | 739 | 739 | 738 | 737 | 737 | 736 | 736 |
| 13,6 | 735 | 735 | 734 | 734 | 733 | 733 | 732 | 732 | 731 | 730 |
| 13,7 | 730 | 729 | 729 | 728 | 728 | 727 | 726 | 726 | 726 | 725 |
| 13,8 | 725 | 724 | 724 | 723 | 723 | 722 | 721 | 721 | 720 | 720 |
| 13,9 | 719 | 719 | 718 | 718 | 717 | 717 | 716 | 716 | 715 | 715 |
| 14,0 | 714 | 714 | 713 | 713 | 712 | 712 | 711 | 711 | 710 | 710 |
| 14,1 | 709 | 709 | 708 | 708 | 707 | 707 | 706 | 706 | 705 | 705 |
| 14,2 | 704 | 704 | 703 | 703 | 702 | 702 | 701 | 701 | 700 | 700 |
| 14,3 | 699 | 699 | 698 | 698 | 697 | 697 | 696 | 696 | 795 | 695 |
| 14,4 | 694 | 694 | 693 | 693 | 693 | 692 | 692 | 691 | 691 | 690 |
| 14,5 | 690 | 689 | 689 | 688 | 688 | 687 | 687 | 686 | 686 | 685 |
| 14,6 | 685 | 684 | 684 | 684 | 683 | 683 | 682 | 682 | 681 | 681 |
| 14,7 | 680 | 680 | 679 | 679 | 678 | 678 | 678 | 677 | 677 | 676 |
| 14,8 | 676 | 675 | 675 | 674 | 674 | 673 | 673 | 672 | 972 | 672 |
| 14,9 | 671 | 671 | 670 | 670 | 669 | 669 | 668 | 668 | 668 | 667 |

Kết nối Bloc công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# Bảng 23

## Giá trị hàm Loren $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot 10^1$

| n | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,30 | 1870 | 1876 | 1881 | 1887 | 1893 | 1898 | 1904 | 1910 | 1916 | 1921 |
| 1,31 | 1927 | 1933 | 1938 | 1944 | 1950 | 1955 | 1961 | 1967 | 1972 | 1978 |
| 1,32 | 1984 | 1989 | 1995 | 2001 | 2006 | 2012 | 2018 | 2023 | 2029 | 2034 |
| 1,33 | 2040 | 2046 | 2051 | 2057 | 2063 | 2068 | 2074 | 2079 | 2085 | 2090 |
| 1,34 | 2096 | 2102 | 2107 | 2113 | 2148 | 2124 | 2130 | 2135 | 2141 | 2146 |
| 1,35 | 2152 | 2157 | 2163 | 2168 | 2174 | 2179 | 2185 | 2190 | 2196 | 2202 |
| 1,36 | 2207 | 2212 | 2218 | 2224 | 2229 | 2234 | 2240 | 2245 | 2251 | 2256 |
| 1,37 | 2262 | 2267 | 2273 | 2278 | 2284 | 2289 | 2295 | 2300 | 2306 | 2311 |
| 1,38 | 2316 | 2322 | 2327 | 2333 | 2338 | 2344 | 2349 | 2354 | 2360 | 2365 |
| 1,39 | 2370 | 2376 | 2381 | 2387 | 2392 | 2397 | 2403 | 2408 | 2414 | 2419 |
| 1,40 | 2424 | 2430 | 2435 | 2440 | 2446 | 2451 | 2456 | 2462 | 2467 | 2472 |
| 1,41 | 2478 | 2483 | 2488 | 2494 | 2499 | 2504 | 2510 | 2515 | 2520 | 2525 |
| 1,42 | 2531 | 2536 | 2541 | 2546 | 2552 | 2557 | 2562 | 2568 | 2573 | 2578 |
| 1,43 | 2583 | 2588 | 2594 | 2599 | 2604 | 2609 | 2615 | 2620 | 2625 | 2603 |
| 1,44 | 2636 | 2641 | 2646 | 2651 | 2656 | 2662 | 2667 | 2672 | 2677 | 2682 |
| 1,45 | 2687 | 2693 | 2698 | 2703 | 2708 | 2713 | 2718 | 2724 | 2729 | 2734 |
| 1,46 | 2739 | 2744 | 2749 | 2754 | 2759 | 2764 | 2770 | 2775 | 2780 | 2785 |
| 1,47 | 2790 | 2795 | 2800 | 2805 | 2810 | 2815 | 2820 | 2826 | 2831 | 2836 |
| 1,48 | 2841 | 2846 | 2851 | 2856 | 2861 | 2866 | 2871 | 2876 | 2881 | 2886 |
| 1,49 | 2891 | 2896 | 2901 | 2906 | 2911 | 2916 | 2921 | 2926 | 2931 | 2936 |
| 1,50 | 2941 | 2946 | 2951 | 2956 | 2961 | 2966 | 2971 | 2976 | 2981 | 2986 |
| 1,51 | 2991 | 2996 | 3001 | 3006 | 3011 | 3016 | 3020 | 3025 | 3030 | 3035 |
| 1,52 | 3040 | 3045 | 3050 | 3055 | 3060 | 3065 | 3070 | 3074 | 3079 | 3084 |
| 1,53 | 3089 | 3094 | 3099 | 3104 | 3108 | 3113 | 3118 | 3123 | 3128 | 3133 |
| 1,54 | 3138 | 3142 | 3147 | 3152 | 3157 | 3162 | 3166 | 3171 | 3176 | 3181 |
| 1,55 | 3186 | 3190 | 3195 | 3200 | 3205 | 3210 | 3214 | 3219 | 3224 | 3229 |
| 1,56 | 3234 | 3238 | 3243 | 3248 | 3252 | 3257 | 3262 | 3267 | 3272 | 3276 |
| 1,57 | 3281 | 3286 | 3290 | 3295 | 3300 | 3304 | 3309 | 3314 | 3319 | 3323 |
| 1,58 | 3328 | 3333 | 3337 | 3342 | 3347 | 3351 | 3356 | 3361 | 3365 | 3370 |
| 1,59 | 3375 | 3379 | 3384 | 3389 | 3393 | 3568 | 3403 | 3407 | 3412 | 3416 |
| 1,60 | 3421 | 3426 | 3430 | 3435 | 3440 | 3444 | 3449 | 3453 | 3458 | 3462 |
| 1,61 | 3467 | 3472 | 3476 | 3481 | 3485 | 3490 | 3494 | 3499 | 3504 | 3508 |
| 1,62 | 3513 | 3517 | 3522 | 3526 | 3531 | 3535 | 3540 | 3544 | 3549 | 3553 |
| 1,63 | 3558 | 3562 | 3567 | 3572 | 3576 | 3580 | 3584 | 3589 | 3594 | 3598 |
| 1,64 | 3603 | 3607 | 3612 | 3616 | 3621 | 3625 | 3630 | 3634 | 3638 | 3643 |
| 1,65 | 3647 | 3652 | 3656 | 3661 | 3665 | 3670 | 3674 | 3678 | 3683 | 3687 |
| 1,66 | 3692 | 3696 | 3700 | 3705 | 3709 | 3714 | 3718 | 3722 | 3727 | 3731 |
| 1,67 | 3736 | 3740 | 3744 | 3749 | 3753 | 3757 | 3762 | 3766 | 3770 | 3775 |
| 1,68 | 3779 | 3783 | 3788 | 3792 | 3796 | 3801 | 3805 | 3809 | 3814 | 3818 |
| 1,69 | 3822 | 3826 | 3831 | 3835 | 3839 | 3844 | 3848 | 3852 | 3856 | 3861 |

| 6 | |
|---|---|
| 1 | 0,6 |
| 2 | 1,2 |
| 3 | 1,8 |
| 4 | 2,4 |
| 5 | 3,0 |
| 6 | 3,6 |
| 7 | 4,2 |
| 8 | 4,8 |
| 9 | 5,4 |

| 5 | |
|---|---|
| 1 | 0,5 |
| 2 | 1,0 |
| 3 | 1,5 |
| 4 | 2,0 |
| 5 | 2,5 |
| 6 | 3,0 |
| 7 | 3,5 |
| 8 | 4,0 |
| 9 | 4,5 |

| 4 | |
|---|---|
| 1 | 0,4 |
| 2 | 0,8 |
| 3 | 1,2 |
| 4 | 1,6 |
| 5 | 2,0 |
| 6 | 2,4 |
| 7 | 2,8 |
| 8 | 3,2 |
| 9 | 3,6 |



https://tieulun.hopto.org

# MỘT SỐ TỪ ANH-VIỆT-PHÁP THÔNG DỤNG CHUYÊN NGÀNH.

## VIỆT-ANH-PHÁP

| | | |
|---|---|---|
| biến đổi Fourier | Fourier transform | transform de Fourier |
| bề rộng khe phổ | spectral slit width | largeur spectrale de la fente |
| bề rộng nửa vân sóng | half band width | demi-largeur de la bande |
| bộ phận phân tách khối lượng | mass analyser | analyseur de mass |
| bộ phận thu tín hiệu | receiver | récepteur |
| cách tử | grating | réseau |
| cản trở lập thể | steric hindrance | empêchement stérique |
| cường độ | intensity | intensité |
| cường độ dao động | oscillator strength | force oscillature |
| cộng hưởng từ kép | double resonance | double résonance |
| cấu trúc tinh tế | fine structure | structure fine |
| chiều dài bước sóng | wave length | longueur d'onde |
| chuyển vị | rearrangement | réarrangements |
| cuvet hấp thụ | absorption cell | cuve d' absirption |
| dao động đối xứng | symmetric vibration | vibration symétrique |
| dao động điều hoà | overtones (vibration) | harmoniques |
| dao động đu đưa | rocking vibration | vibration de balacement |
| dao động bất đối xứng | asymmetric vibration | vibration asymétrique |
| dao động biến dạng | bending vibration | vibration de déformation |
| dao động chuẩn | normal vibration | vibration fondamentale |
| dao động hình kéo | scissoring vibration | vibration de ciseau |
| dao động hoá trị | stretching vibration | vibration de valence |
| dao động khung (bộ xương) | skeletal vibration | vibration de squelette |
| dao động tổ hợp | combination vibration | vibration de combinaison |
| dao động ve vẩy | wagging vibration | vibration de rotation plane |
| dao động xoắn | twisting vibration | vibration de torsion |
| độ chuyển dịch hóa học | chemical shift | déplacements chimiques |
| độ truyền qua | transmittance | transmission |
| độ tự do | degree of freedom | degré de liberté |
| đường chuẩn | calibration curve | couee d'étalonnage |
| đường cong thế | potantial curve | courbe de potential |
| đường cong tích phân | integral curve | courbe d'intégrale |
| điện từ trường | electromagnetic field | champ électromagnetique |
| điện trường | electric field | champ électrique |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| | | |
|---|---|---|
| ống nhân quang | photo-multiplier | multiplicateur |
| ghép | coupling | couplage |
| hằng số lực | force constant | constant de force |
| hằng số tương tác spin-spin | spin-spin coupling constant | constante de couplage spin-spin |
| hiệu ứng môi trường | environmental effect | effet des evironments |
| hiệu suất lượng tử | quantum yield | éfficacité de quantum |
| hệ số tắt | extinction-coefficient | coefficient d'extinction |
| hệ thống nạp mẫu | sample inlet system | système d'injection d'échantillon |
| hồng ngoại | infrared | infrarouge |
| hồng ngoại gần | near infrared | infrarouge proche |
| ion đồng vị | isotop ion | ion isotopique |
| ion hoá | ionization | ionisation |
| ion hoá hóa học | chemical ionization | ionisation chimique |
| ion hoá trường | field ionization | ionisation de champ |
| ion kém bền | metastabil ion | ion metastable |
| ion phân tử | molecular ion | ion moléculaire |
| khả kiến | visible | visible |
| khả năng chuyển dời | transition probability | probabilité de transition |
| khả năng phân cực | polarizability | polarisabilité |
| khả năng phân giải | resolving power | pouvoir de résolution |
| khe | slit | fente |
| khối phổ kế hội tụ kép | double focusing mass spectrometer | spectromètre de mass à double focalisation |
| khối phổ kế hội tụ đơn | single focusing mass spectrometer | spectromètre de mass à simple focalisation |
| khối phổ kế tứ cực | quadrupole mass spectrometer | spectromètre de mass quadripolaire |
| lăng kính | prism | prisme |
| máy (bộ) đơn sắc | monochromator | monochromateur |
| màng kali bromua | potassium bromide disk | pastille de bromure de potassium |
| màu bổ sung (bổ sắc) | complementary colour | couleur complémentaire |
| mặt phẳng đối xứng | symmetric plane | plan de symétrie |
| mật độ quang | optical density | densité |
| mẫu | sample | échantillon |
| mức năng lượng | energy levels | niveau d'energie |
| momen chuyển | transition moment | moment de transition |
| momen lưỡng cực | dipole moment | moment dipolair |
| momen quán tính | moment of inertia | moment d'inertie |



https://tieulun.hopto.org

| | | |
|---|---|---|
| | (inertia moment) | |
| nam châm | magnet | aimant |
| nam châm điện | electromagnet | aiment electrique |
| nam châm siêu dẫn | superconducting magnet | aiment supraconducteur |
| nam châm vĩnh cửu | permanent magnet | aimant permanent |
| nghịch từ | diamagnetic | diamagnetique |
| nguồn ion | ion source | source d'ion |
| nguồn sáng | luminous source | source lumineus |
| nhóm điểm | point group | groupe de point |
| nhóm mang màu | chromophore | chromophore |
| nhóm tăng màu | auxochrome | auxochrome |
| phá vỡ phân tử, phân mảnh | fragmentation | fragmentation |
| phân cực kế | polarimeter | polarimètre |
| phương pháp liên kết hoá trị | valence bond method | méthode de la mésomérie |
| phương pháp obitan phân tử | molecular orbital method | méthode des obitalé moléculaires |
| phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân | nuclear magnetic resonance spectroscopy | spectrometrie de resonance magnetique nucléaire |
| phương pháp phổ huỳnh quang | fluorescence spectroscopy | spectrometrie de fluorescene |
| phương pháp phổ khối lượng | mass spectroscopy | spectrometrie de mass |
| phương pháp phổ lân quang | phosphorescence spectroscopy | spectrometrie de phosphorescene |
| phương pháp phổ phát quang hóa học | chemiluminescence spectroscopy | spectrometrie de chimiluminescene |
| phương pháp phổ Raman | Raman spectroscopy | spectroscopie Raman |
| phổ | spectrum | spectre |
| phổ điện tử, phổ electron | electronic spectrum | spectre électronique |
| phổ dao động quay | rotation-vibrational spectrum | spectre de rotation-vibration |
| phổ hai chiều | two-demensional spectra | spectre des deux dimensions |
| phổ hấp thụ | absorption spectrum | spectre d'absorption |
| phổ kế | spectrometer | spectrographe |
| phổ kế hai chùm tia | double-beam-spectrometer | spectrographe à double faisceau |
| phổ kế quang học | optical spectrometer | spectromètre optique |
| phổ lưỡng hướng sắc vòng | circular dichroism spectra | spectre de dichroisme circulaire |
| phổ quay | rotational spectrum | spectre de rotation |

Kết nối Blog cộng đồng và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| | | |
|---|---|---|
| phổ tán sắc quay | optical rotatory dispersion spectra | spectre de dispersion rotatoire optique |
| phổ xoá tương tác spin | decoupling spectrum | spectre de découplage |
| pin (cặp nhiệt điện) | thermocouple | pile thermoélectrique |
| qui tắc lựa chọn | selection rule | régle de sélection |
| số hạng | term | terme |
| số khối | mass number | nombre de mass |
| số lượng tử | quantum number | nombre quantique |
| số lượng tử spin | spin quantum number | nombre quantique de spin |
| số sóng | wave number | nombre d'onde |
| spin electron | electron spin | spin d'electron |
| spin hạt nhân | nuclear spin | spin nuclaire |
| sự hồi phục spin-mạng lưới | spin-lattice relaxation | spin-réseau relaxation |
| sự hồi phục spin-spin | spin-spin relaxation | relaxation spin-spin |
| sự hấp thụ | absorption | absorption |
| sự phân cực quay | rotatory polarization | polarisation rotatoire |
| sự quay quang học | optical rotatory | rotation optique |
| sự suy biến | degeneration | dégénérescence |
| sự tiến động | precession | précession |
| tác nhân chuyển dịch hóa học | chemical shift reagents | réactif des déplacements chimiques |
| tâm đối xứng | symmetric center | centre de symétrie |
| tần số | frequency | fréquence |
| tần số đặc trưng | characteristic frequence | fréquence caractéristique |
| thời gian hồi phục spin | relaxation time | temps de relaxation |
| thuận từ | paramagnetic | paramagnetique |
| tử ngoại | ultraviolet | ultra-violet |
| từ trường | magnetic field | champ magnetique |
| trạng thái cơ bản | ground state | état fondamental |
| trạng thái kích thích | excited states | état excité |
| trường bức xạ | radiation field | champ de radiation |
| trường tứ cực | quadrupole field | champ quadrupole |
| trường tĩnh điện | electrostatic field | champ électrostatique |
| trục đối xứng | axis of symmetry | axe de symétrie |
| vân tay | fingerprinting | dactylogramme |
| va chạm electron | electron impact | impact d'electrons |
| vi sóng | microwaves | microondes |
| yếu tố đối xứng | symmetric element | élément de symétrie |



https://tieulun.hopto.org

| | | |
|---|---|---|
| absorption | absorption | sự hấp thụ |
| absorption cell | cuve | cuvet hấp thụ |
| absorption spectrum | spectre d'absorption | phổ hấp thụ |
| asymmetric vibration | vibration asymétrique | dao động bất đối xứng |
| auxochrome | auxochrome | nhóm tăng màu |
| axis of symmetry | axe de symétrie | trục đối xứng |
| bending vibration | vibration de déformation | dao động biến dạng |
| calibration curve | couee d'étalonnage | đường chuẩn |
| characteristic frequence | fréquence caractéristique | tần số đặc trưng |
| chemical ionization | ionisation chimique | ion hoá hóa học |
| chemical shift | déplacements chimiques | độ chuyển dịch hóa học |
| chemical shift reagents | réactif des déplacements chimiques | tác nhân chuyển dịch hóa học |
| chemiluminescence spectroscopy | spectrometrie de chimiluminescene | phương pháp phổ phát quang hóa học |
| chromophore | chromophore | nhóm mang màu |
| circular dichroism spectra | spectre de dichroisme circulaire | phổ lưỡng hướng sắc vòng |
| combination vibration | vibration de combinaison | dao động tổ hợp |
| complementary colour | couleur complémentaire | màu bổ sung (bổ sắc) |
| coupling | couplage | ghép |
| decoupling spectrum | spectre de découplage | phổ xoá tương tác spin |
| degeneration | dégénérescence | sự suy biến |
| degree of freedom | degré de liberté | độ tự do |
| diamagnetic | diamagnetique | nghịch từ |
| dipole moment | moment dipolair | momen lưỡng cực |
| double focusing mass spectrometer | spectromètre de niass à double focalisation | khối phổ kế hội tụ kép |
| double resonance | double résonance | cộng hưởng từ kép |
| double-beam-spectrometer | spectrographe à double faisceau | phổ kế hai chùm tia |
| electric field | champ électrique | điện trường |
| electromagnet | aiment electrique | nam châm điện |
| electromagnetic field | champ électromagnetique | điện từ trường |
| electron impact | impact d'electrons | va chạm electron |
| electron spin | spin d'electron | spin electron |
| electronic spectrum | spectre électronique | phổ điện tử, phổ electron |
| electrostatic field | champ électrostatique | trường tĩnh điện |
| emergy levels | niveau d'energie | mức năng lượng |
| environmental effect | effet des evironments | hiệu ứng môi trường |
| excited state | état excité | trạng thái kích thích |
| extinction-coefficient | coefficient d'extinction | hệ số tắt |
| field ionization | ionisation de champ | ion hoá trường |
| fine structure | structure fine | cấu trúc tinh tế |
| fingerprinting | dactylogramme | vân tay |
| fluorescence spectroscopy | spectrometrie de fluorescene | phương pháp phổ huỳnh quang |
| force constant | constant de force | hằng số lực |
| Fourier transform | transform de Fourier | biến đổi Fourier |
| fragmentation | fragmentation | phá vỡ phân tử, phân mảnh |
| frequency | fréquence | tần số |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| | | |
|---|---|---|
| grating | réseau | cách tử |
| ground state | état fondamental | trạng thái cơ bản |
| half band width | demi-largeur de la bande | bề rộng nửa vân sóng |
| infrared | infrarouge | hồng ngoại |
| integral curve | courbe d'intégrale | đường cong tích phân |
| intensity | intensité | cường độ |
| ion source | source d'ion | nguồn ion |
| ionization | ionisation | ion hoá |
| isotop ion | ion isotopique | ion đồng vị |
| luminous source | source lumineus | nguồn sáng |
| magnet | aimant | nam châm |
| magnetic field | champ magnetique | từ trường |
| mass analyser | analyseur de mass | bộ phận phân tách khối lượng |
| mass number | nombre de mass | số khối |
| mass spectroscopy | spectrometrie de mass | phương pháp phổ khối lượng |
| metastabil ion | ion metastable | ion kém bền |
| microwaves | microondes | vi sóng |
| molecular ion | ion moléculaire | ion phân tử |
| molecular orbital method | méthode des obitalé moléculaires | phương pháp obitan phân tử |
| moment of inertia (inertia moment) | moment d'inertie | momen quán tính |
| monochromator | monochromateur | máy (bộ) đơn sắc |
| near infrared | infrarouge proche | hồng ngoại gần |
| normal vibration | vibration fondamentale | dao động chuẩn |
| nuclear magnetic resonance spectroscopy | spectrometrie de resonance magnetique nucléaire | phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân |
| nuclear spin | spin nuclaire | spin hạt nhân |
| optical density | densité | mật độ quang |
| optical rotatory | rotation optique | sự quay quang học |
| optical rotatory dispersion spectra | spectre de dispersion rotatoire optique | phổ tán sắc quay |
| optical spectrometer | spectromètre optique | phổ kế quang học |
| oscillator strength | force oscillature | cường độ dao động |
| overtones (vibration) | harmoniques | dao động điều hoà |
| paramagnetic | paramagnetique | thuận từ |
| permanent magnet | aimant permanent | nam châm vĩnh cửu |
| phosphorescence spectroscopy | spectrometrie de phosphorescene | phương pháp phổ lân quang |
| photo-multiplier | multiplicateur | ống nhân quang |
| point group | groupe de point | nhóm điểm |
| polarimeter | polarimètre | phân cực kế |
| polarizability | polarisabilité | khả năng phân cực |
| potantial curve | courbe de potential | đường cong thế |
| potassium bromide disk | pastille de bromure de potassium | màng kali bromua |
| precession | précession | sự tiến động |
| prism | prisme | lăng kính |
| quadrupole field | champ quadrupole | trường tứ cực |
| quadrupole mass spectrometer | spectromètre de mass quadripolaire | khối phổ kế tứ cực |
| quantum number | nombre quantique | số lượng tử |
| quantum yield | éfficacité de quantum | hiệu suất lượng tử |
| radiation field | champ de radiation | trường bức xạ |



https://tieulun.hopto.org

| | | |
|---|---|---|
| Raman spectroscopy | spectroscopie Raman | phương pháp phổ Raman |
| rearrangement | réarrangements | chuyển vị |
| receiver | récepteur | bộ phận thu tín hiệu |
| relaxation time | temps de relaxation | thời gian hồi phục spin |
| resolving power | pouvoir de résolution | khả năng phân giải |
| rocking vibration | vibration de balacement | dao động đu đưa |
| rotational spectrum | spectre de rotation | phổ quay |
| rotation-vibrational spectrum | spectre de rotation-vibration | phổ dao động quay |
| rotatory polarization | polarisation rotatoire | sự phân cực quay |
| sample | échantillon | mẫu |
| sample inlet system | système d'injection d'échantillon | hệ thống nạp mẫu |
| scissoring vibration | vibration de ciseau | dao động hình kéo |
| selection rule | régle de sélection | qui tắc lựa chọn |
| single focusing mass spectrometer | spectromètre de mass à simple focalisation | khối phổ kế hội tụ đơn |
| skeletal vibration | vibration de squelette | dao động khung (bộ xương) |
| slit | fente | khe |
| spectral slit width | largeur spectrale de la fente | bề rộng khe phổ |
| spectrometer | spectrographe | phổ kế |
| spectrum | spectre | phổ |
| spin quantum number | nombre quantique de spin | số lượng tử spin |
| spin-lattice relaxation | spin-réseau relaxation | sự hồi phục spin-mạng lưới |
| spin-spin coupling constant | constante de couplage spin-spin | hằng số tương tác spin-spin |
| spin-spin relaxation | relaxation spin-spin | sự hồi phục spin-spin |
| steric hindrance | empêchement stérique | cản trở lập thể |
| stretching vibration | vibration de valence | dao động hoá trị |
| superconducting magnet | aiment supraconducteur | nam châm siêu dẫn |
| symmetric center | centre de symétrie | tâm đối xứng |
| symmetric element | élémént de symétrie | yếu tố đối xứng |
| symmetric plane | plan de symétrie | mặt phẳng đối xứng |
| symmetric vibration | vibration symétrique | dao động đối xứng |
| term | terme | số hạng |
| thermocouple | pile thermoélectrique | pin (cặp nhiệt điện) |
| transition moment | moment de transition | momen chuyển |
| transition probability | probabilité de transition | khả năng chuyển dời |
| transmittance | transmission | độ truyền qua |
| twisting vibration | vibration de torsion | dao động xoắn |
| two-demensional spectra | spectre des deux dimensions | phổ hai chiều |
| ultraviolet | ultra-violet | tử ngoại |
| valence bond method | méthode de la mésomérie | phương pháp liên kết hoá trị |
| visible | visible | khả kiến |
| wagging vibration | vibration de rotation plane | dao động ve vẩy |
| wave length | longueur d'onde | chiều dài bước sóng |
| wave number | nombre d'onde | số sóng |

Ket noi Bien cong nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

## PHÁP-ANH-VIỆT

| | | |
|---|---|---|
| absorption | absorption | sự hấp thụ |
| aimant | magnet | nam châm |
| aimant permanent | permanent magnet | nam châm vĩnh cửu |
| aiment electrique | electromagnet | nam châm điện |
| aiment supraconducteur | superconducting magnet | nam châm siêu dẫn |
| analyseur de mass | mass analyser | bộ phận phân tách khối lượng |
| auxochrome | auxochrome | nhóm tăng màu |
| axe de symétrie | axis of symmetry | trục đối xứng |
| centre de symétrie | symmetric center | tâm đối xứng |
| champ de radiation | radiation field | trường bức xạ |
| champ électrique | electric field | điện trường |
| champ électromagnetique | electromagnetic field | điện từ trường |
| champ électrostatique | electrostatic field | trường tĩnh điện |
| champ magnetique | magnetic field | từ trường |
| champ quadrupole | quadrupole field | trường tứ cực |
| chromophore | chromophore | nhóm mang màu |
| coefficient d'extinction | extinction-coefficient | hệ số tắt |
| constant de force | force constant | hằng số lực |
| constante de couplage spin-spin | spin-spin coupling constant | hằng số tương tác spin-spin |
| couee d'étalonnage | calibration curve | đường chuẩn |
| couleur complémentaire | complementary colour | màu bổ sung (bổ sắc) |
| couplage | coupling | ghép |
| courbe d'intégrale | integral curve | đường cong tích phân |
| courbe de potential | potantial curve | đường cong thế |
| cuve d' absirption | absorption cell | cuvet hấp thụ |
| dactylogramme | fingerprinting | vân tay |
| échantillon | sample | mẫu |
| dégénérescence | degeneration | sự suy biến |
| déplacements chimiques | chemical shift | độ chuyển dịch hóa học |
| degré de liberté | degree of freedom | độ tự do |
| demi-largeur de la bande | half band width | bề rộng nửa vân sóng |
| densité | optical density | mật độ quang |
| éfficacité de quantum | quantum yield | hiệu suất lượng tử |
| diamagnetique | diamagnetic | nghịch từ |
| élément de symétrie | symmetric element | yếu tố đối xứng |
| double résonance | double resonance | cộng hưởng từ kép |
| état excité | excited state | trạng thái kích thích |
| état fondamental | ground state | trạng thái cơ bản |
| effet des evironments | environmental effect | hiệu ứng môi trường |
| empêchement stérique | steric hindrance | cản trở lập thể |
| fente | slit | khe |
| force oscillature | oscillator strength | cường độ dao động |
| fragmentation | fragmentation | phá vỡ phân tử, phân mảnh |
| fréquence | frequency | tần số |
| fréquence caractéristique | characteristic frequence | tần số đặc trưng |
| groupe de point | point group | nhóm điểm |
| harmoniques | overtones (vibration) | dao động điều hoà |
| impact d'electrons | electron impact | va chạm electron |
| infrarouge | infrared | hồng ngoại |
| infrarouge proche | near infrared | hồng ngoại gần |



https://tieulun.hopto.org

| | | |
|---|---|---|
| intensité | intensity | cường độ |
| ion isotopique | isotop ion | ion đồng vị |
| ion metastable | metastabil ion | ion kém bền |
| ion moléculaire | molecular ion | ion phân tử |
| ionisation | ionization | ion hoá |
| ionisation chimique | chemical ionization | ion hoá hóa học |
| ionisation de champ | field ionization | ion hoá trường |
| largeur spectrale de la fente | spectral slit width | bề rộng khe phổ |
| longueur d'onde | wave length | chiều dài bước sóng |
| méthode de la mésomérie | valence bond method | phương pháp liên kết hoá trị |
| méthode des obitalé moléculaires | molecular orbital method | phương pháp obitan phân tử |
| microondes | microwaves | vi sóng |
| moment d'inertie | moment of inertia (inertia moment) | momen quán tính |
| moment de transition | transition moment | momen chuyển |
| moment dipolair | dipole moment | momen lưỡng cực |
| monochromateur | monochromator | máy (bộ) đơn sắc |
| multiplicateur | photo-multiplier | ống nhân quang |
| niveau d'energie | energy levels | mức năng lượng |
| nombre d'onde | wave number | số sóng |
| nombre de mass | mass number | số khối |
| nombre quantique | quantum number | số lượng tử |
| nombre quantique de spin | spin quantum number | số lượng tử spin |
| paramagnetique | paramagnetic | thuận từ |
| pastille de bromure de potassium | potassium bromide disk | màng kali bromua |
| pile thermoélectrique | thermocouple | pin (cặp nhiệt điện) |
| plan de symétrie | symmetric plane | mặt phẳng đối xứng |
| polarimètre | polarimeter | phân cực kế |
| polarisabilité | polarizability | khả năng phân cực |
| polarisation rotatoire | rotatory polarization | sự phân cực quay |
| pouvoir de résolution | resolving power | khả năng phân giải |
| précession | precession | sự tiến động |
| prisme | prism | lăng kính |
| probabilité de transition | transition probability | khả năng chuyển dời |
| réactif des déplacements chimiques | chemical shift reagents | tác nhân chuyển dịch hóa học |
| réarrangements | rearrangement | chuyển vị |
| récepteur | receiver | bộ phận thu tín hiệu |
| régle de sélection | selection rule | qui tắc lựa chọn |
| réseau | grating | cách tử |
| relaxation spin-spin | spin-spin relaxation | sự hồi phục spin-spin |
| rotation optique | optical rotatory | sự quay quang học |
| source d'ion | ion source | nguồn ion |
| source lumineus | luminous source | nguồn sáng |
| spectre | spectrum | phổ |
| spectre d'absorption | absorption spectrum | phổ hấp thụ |
| spectre de découplage | decoupling spectrum | phổ xoá tương tác spin |
| spectre de dichroisme circulaire | circular dichroism spectra | phổ lưỡng hướng sắc vòng |
| spectre de dispersion rotatoire optique | optical rotatory dispersion spectra | phổ tán sắc quay |
| spectre de rotation | rotational spectrum | phổ quay |


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

| | | |
|---|---|---|
| spectre de rotation-vibration | rotation-vibrational spectrum | phổ dao động quay |
| spectre des deux dimensions | two-demensional spectra | phổ hai chiều |
| spectre électronique | electronic spectrum | phổ điện tử, phổ electron |
| spectrographe | spectrometer | phổ kế |
| spectrographe à double faisceau | double-beam-spectrometer | phổ kế hai chùm tia |
| spectrometrie de chimiluminescene | chemiluminescence spectroscopy | phương pháp phổ phát quang hóa học |
| spectrometrie de fluorescene | fluorescence spectroscopy | phương pháp phổ huỳnh quang |
| spectrometrie de phosphorescene | phosphorescence spectroscopy | phương pháp phổ lân quang |
| spectrometrie de mass | mass spectroscopy | phương pháp phổ khối lượng |
| spectrometrie de resonance magnetique nucléaire | nuclear magnetic resonance spectroscopy | phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân |
| spectromètre de mass quadripolaire | quadrupole mass spectrometer | khối phổ kế tứ cực |
| spectromètre de mass à double focalisation | double focusing mass spectrometer | khối phổ kế hội tụ kép |
| spectromètre de mass à simple focalisation | single focusing mass spectrometer | khối phổ kế hội tụ đơn |
| spectromètre optique | optical spectrometer | phổ kế quang học |
| spectroscopie Raman | Raman spectroscopy | phương pháp phổ Raman |
| spin d'electron | electron spin | spin electron |
| spin nuclaire | nuclear spin | spin hạt nhân |
| spin-réseau relaxation | spin-lattic relaxation | sự hồi phục spin-mạng lưới |
| structure fine | fine structure | cấu trúc tinh tế |
| système d'injection d'échantillon | sample inlet system | hệ thống nạp mẫu |
| temps de relaxation | relaxation time | thời gian hồi phục spin |
| terme | term | số hạng |
| transform de Fourier | Fourier transform | biến đổi Fourier |
| transmission | transmittance | độ truyền qua |
| ultra-violet | ultraviolet | tử ngoại |
| vibration asymétrique | asymmetric vibration | dao động bất đối xứng |
| vibration de balacement | rocking vibration | dao động đu đưa |
| vibration de ciseau | scissoring vibration | dao động hình kéo |
| vibration de combinaison | combination vibration | dao động tổ hợp |
| vibration de déformation | bending vibration | dao động biến dạng |
| vibration de rotation plane | wagging vibration | dao động ve vẩy |
| vibration de squelette | skeletal vibration | dao động khung (bộ xương) |
| vibration de torsion | twisting vibration | dao động xoắn |
| vibration de valence | stretching vibration | dao động hoá trị |
| vibration fondamentale | normal vibration | dao động chuẩn |
| vibration symétrique | symmetric vibration | dao động đối xứng |
| visible | visible | khả kiến |



https://tieulun.hopto.org

## Tài liệu tham khảo


1- J.Brand, G.Eglinton, *Ứng dụng quang phổ trong hóa học hữu cơ*, Nxb. KHKT, Hà nội, 1972.

2- Douglas A.Skoog, James J.Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Sauders College Publishing, 1991.

3- Hobart H.Willard, Lynne L.Merritt Jr., John A.Dean, Frank A.Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, 7th Edition.

4- John R.Dyer, *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Inc. Enclewood Cliffs, New York, 1965.

5- Manfred Hess, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1984.

6- Wilhelm Simon, Thomas Clerc, *Structuraufklarung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden*, Academische Verlaggesellschaft, Leipzig, 1967.

7- Rolf Borsdorf, Manfred Scholz, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Academie-Verlag , Berlin, 1968.

8- R.M.Silverstein, G.Clayton Basler, Terence C.Morrill, *Spectrometric Idenfication of Organic Compounds*, John Willey & sons Inc., 1991.

9- Martin Holtzhauer, *Methoden in der Proteinanalytik*, Springer, 1996.

10- Gillman, A.E; Stern, E.S., *Electronic Absorption Spectroscopy*, Arnold, London, 1957.

11- Rao, C.N.R., *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, Butterworth, London, 1961.

12- Nakanishi, K., *Infrared Absorption Spectroscopy*, Hoden Day, San Francisco, 1962.

13- Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Willey, New York, 1963.

14- Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Edition, Academic Press, London, 1990.

15- P.G.Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, New York, John Wiley & sons, Inc. (1975).

16- A. Abraham, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.

17- D.Chapman, P.D.M.Gnus, *Introduction to Practical High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, 1966.

18- Adolf Szchunke, *Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der Organischen Chemie*, Academie-Verlag, Berlin, 1977.

19- Frank A.Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, 1969.


Kết nối Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

20- P.S.Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-London, 1991.

21- Jan Schraml, Jon M.Bellama, *Two Dimentional NMR Spectroscopy*, John Wiley & sons. 1988.

22- Herbert Budzikiewicz, Carl Djerassi, Dudlev H.Wlliams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.

23- Mynard C.Hamming, Norman G.Foster, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Academic Press, New York, London, 1972.

24- Д.А.Казицына, Н.Б.Куплетская, *Применение УФ-, ИК-и ЯМР-спектроскопии в органической химии*, Москва, 1971.

25- Б.И.Ионин, Б.А.Ершов, А.Й.Кольцов, *ЯМР-спектроскопии в органической химий*. Химия, Москва, 1983.

26- Б.В.Иоффе, Р.Р.Костиков, Б.Б.Разин, *Физические методы определения строения органических молекул*, Ленинград, 1976.

27- Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф, *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, том 1, Изд. "*Мир*", Москва (1968); том 1, Изд. "*Мир*", Москва (1969).

28- Karsten Levsen, *Fundamention Aspects of Mass Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weiheim, New York, 1978.

29- James E.Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*, Academic Press, New York and London (1967).

30- J.D.Winefordner, S.G.Shunman, T.C.,O'Haver, *Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry*, Wiley Interscience, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1972.

31- Yasuhide Yukawa, *Handbook of Organic Structural Analysis*, W.A.Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1965.

32- Clifford J.Creswell, Olaf A.Runquist, Malcolm M.Campbell, *Spectral Analysis of Organic Compounds*, Burgess Publishing Company, Second Edition.

33- Donaldl. Pavia, Gary M. Lampman, Georges. Kriz. *Introduction to spectroscopy*. Saunder Golden Sunburst Series. Harcou Brace College Publishers, 1996.

34- R. Kellner, J-M Meret. M. Otto, H.M.Widmer, *Analytical Chemistry* Wiley - VCH, 1998.

35- Daniel C. Harris, *Quantitative chemical Analysis*, W.H. Freeman and company, New York, 1998.

36- L.D.Rield, S. Sternhell, J.R.Kalman, *Organic Structures from Spectra*. John Wiley & Sons, New York, 1995.

37- Eberhard Breitmaier, *Structure elucidation by NMR in organic Chemistry*. John wiley & sons, New York, 1995.



https://tieulun.hopto.org

38- Jeremy K.M.Sanders, Edwin C.Constable, Brian K.Hunter and Clive M.Pearce *Modern NMR spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.

39- V.Gottwald *Instrumentell analytisches Praktikum* WCH - Weinheim. New York, 1996.

40- Robert C. Atkins, Francis A. Carey *Organic chemistry* The Mc Graw - Hill companies, INC, New York, 1997.

41- B.H. Bayer, W. Walter. Handbook of organic chemistry Prentice Hall, London, New York, 1996.

42- Pierre Grecias, Jean - Pierre Migeon, Maurice Ravanle, *Chimie Technique et documentation Lavoisier*, Paris, 1992.

43- Russell S. Drabo *Physical Methods in inorganic Chemistry* Reinhold Publishing corporation. Chapman and Hall Ltd, London, 1965.

44- Georbe C. Levy, Gordon L. Nelson *Carbon - 13 Nuclear magnetic Resonance for organic chemists*. Wiley - interscience, a Division of John Willey & sons, inc New York, London, Sydney, Toronto, 1972.

45- Erich kleipeter, Rolf Porsdorf *$^{13}C$ - NMR Spektroscopie in der organischen Chemie* Akademie Verlag, Berlin, 1979.

46- L.S. Birks *X- Ray spectrochemical Analysic interscience publishers*, New York, 1969.

47- Fabian Gerson *Hight resolusion E.S.R Spectroscopy* John Wiley and sons Ltd. Verlag chemie , 1970.

48- Hans Klausroth, Frendrichkeller, Horst Schneider, *Hochfrequenzspectrokopie in der Polymerforschung*, Akadimie Verlag, Berlin, 1984.

Ket noi
Blog công nghệ tri thức phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

# MỤC LỤC


## *Chương 1* KHÁI NIỆM VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ

1.1. Sự tương tác giữa vật chất và sóng điện từ 4
1.2. Định luật Lambert-Beer 6
1.3. Đường cong hấp thụ và độ phân giải 6
1.4. Vùng phổ quang học 8
1.5. Sơ đồ khối của phổ kế quang học 8

## *Chương 2* PHƯƠNG PHÁP PHỔ QUAY, PHỔ HỒNG NGOẠI VÀ RAMAN

***2.1. Cơ sở lý thuyết*** 11

2.1.1. Sự xuất hiện của quang phổ quay. 11
2.1.2. Sự xuất hiện của quang phổ dao động 13
2.1.3. Dao động quay của phân tử 16
2.1.4. Hiệu ứng Raman. 17
2.1.5. Dao động riêng của phân tử. 18
2.1.6. Sự liên quan giữa tính đối xứng của phân tử và dao động riêng 20

***2.2. Sơ đồ cấu tạo máy và kĩ thuật chụp phổ*** 21

2.2.1. Phổ kế hồng ngoại 21
2.2.2. Phổ kế Raman lase 26
2.2.3. Phổ kế quay 27

***2.3. Sự liên quan giữa tần số hấp thụ và cấu tạo phân tử*** 28

2.3.1. Các ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng 28
2.3.2. Tần số đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ 30
2.3.3. Tần số đặc trưng của một số hợp chất vô cơ và phức kim loại 38
2.3.4. Tần số đặc trưng của nhóm chức trong phổ Raman 39

***2.4. Ứng dụng phổ hồng ngoại trong phân tích định lượng*** 41

***2.5. Ứng dụng của phổ quay*** 42

2.5.1. Ứng dụng trong phân tích 42
2.5.2. Xác định khoảng cách nguyên tử 42
2.5.3. Xác định momen lưỡng cực 43




https://tieulun.hopto.org

## *Chương 3* PHƯƠNG PHÁP PHỔ TỬ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN


*3.1. Cơ sở lí thuyết* 44

3.1.1. Bước chuyển dời năng lượng 44
3.1.2. Sự liên hợp của các nhóm mang mầu 46
3.1.3. Nguyên lý Franck - Condon 48
3.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ 50

*3.2. Kĩ thuật thực nghiệm* 51

3.2.1. Cấu tạo của phổ kế tử ngoại và khả kiến 51
3.2.2. Phổ kế vùng cực tử ngoại 53
3.2.3. Dung môi đo phổ tử ngoại 53
3.2.4. Phương pháp ghi phổ 53

*3.3. Phổ tử ngoại và khả kiến của một số hợp chất hữu cơ* 53

3.3.1. Hợp chất chứa nhóm mang mầu biệt lập 53
3.3.2. Hợp chất polien 54
3.3.3. Hợp chất cacbonyl α,β-không no C=C-C=O 55
3.3.4. Hệ vòng thơm benzen 57
3.3.5. Hệ dị vòng thơm 62

*3.4. Phổ tử ngoại và khả kiến của các chất vô cơ* 64

*3.5. Ứng dụng của phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến* 65


## *Chương 4* PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN


*4.1. Cơ sở vật lí* 68

4.1.1. Tính chất từ của hạt nhân 68
4.1.2. Tính chất của hạt nhân từ trong từ trường ngoài 69
4.1.3. Điều kiện cộng hưởng 70
4.1.4. Hiệu ứng hồi phục spin-spin 71

*4.2. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân* 72

*4.3. Độ chuyển dịch hoá học* 73

4.3.1. Định nghĩa 73
4.3.2. Nguyên nhân xuất hiện hằng số chắn 75

*4.4. Tương tác spin-spin* 79

4.4.1. Hằng số tương tác spin-spin 79
4.4.2. Tương tác spin-spin giữa các proton 80
4.4.2.1. Tương tác geminal 80
4.4.2.2. Tương tác vicinal 80
4.4.2.3. Tương tác spin-spin mạch dài 81
4.4.2.4. Tương tác spin-spin của các proton ở vòng thơm và dị vòng 82


Kết nối Blog công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

*4.5. Cường độ vạch phổ* 82

*4.6. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân* 83

4.6.1. Phân loại phổ 83
4.6.2. Phân tích phổ bậc 1 83
4.6.3. Phổ bậc cao AB và ABX 68

*4.7. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^{13}C$* 87

4.7.1. Phổ $^{13}C$ tương tác $^{1}H$ 88
4.7.2. Phương pháp phổ $^{13}C$ xóa tương tác $^{1}H$ 88
4.7.3. Độ chuyển dịch hoá học 90

*4.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của một số hạt nhân khác* 99

4.8.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân-photpho-31 ($^{31}P$-NMR) 99
4.8.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân -flo-19 ($^{19}F$-NMR) 100

*4.9. Một số phương pháp hỗ trợ phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân* 101

4.9.1. Cộng hưởng từ kép 101
4.9.2. Hiệu ứng NOE 102
4.9.3. Tác nhân chuyển dịch hoá học 103

*4.10. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều* 115

4.11. Phương pháp phổ cộng hưởng spin electron 112
4.11.1 Năng lượng cộng hưởng của electron 112
4.11.2. Cấu trúc của phổ ESR 113
4.11.3. Kĩ thuật thực nghiệm 117
4.11.4. Ứng dụng 119
4.11.5. Bài tập ứng dụng 121

**Chương 5 PHỔ KHỐI LƯỢNG**

*5.1. Nguyên tắc chung* 124

*5.2. Kĩ thuật thực nghiệm* 125

5.2.1. Hoá khí mẫu 125
5.2.2. Ion hoá mẫu 126
5.2.3. Tách các ion theo số khối 127
5.2.4. Đêtectơ 130
5.2.5. Ghi nhận tín hiệu 130
5.2.6. Sơ đồ cấu tạo khối phổ kế 131

*5.3. Phân loại các ion* 132

5.3.1. Ion phân tử 132
5.3.2. Ion đồng vị 132



https://tieulun.hopto.org

5.3.3. Ion mảnh 133
5.3.4. Ion metastabin 134
*5.4. Cơ chế phân mảnh phân tử* 134
1- Tách ankyl 134
2- Tách olefin 134
3- Tách allyl 134
4- Tách ion tropylium (vòng thơm) 135
5- Tách đồng li 135
6- Tách dị li 135
7- Tách ở vị trí α đối với nhóm C-Y và C-O 135
8- Tách Retro-Diels-Alder 136
9- Tách phân tử trung hoà bằng chuyển vị liên kết đôi *cis* hay vòng thơm thế *ortho* 136
10- Chuyển vị McLafferty 136
11- Chuyển vị tách gốc 137
*5.5. Phổ khối lượng của một số hợp chất* 137
1-Ankylbenzen: 137
2- Xeton 138
3- Phenol 139
4- Axit cacboxylic 140
5- Este của axit cacboxylic 140
6- Amin thẳng 141
7-Amin thơm 142
*5.6. Một số ví dụ về phương pháp giải phổ khối lượng* 143

**Chương 6 PHƯƠNG PHÁP PHỔ TIA X**

*6.1. Cơ sở lí thuyết* 150
6.1.1. Nguồn phát tia X 150
6.1.2. Bản chất tia X 151
6.1.3. Sự tương tác của tia X với vật chất 156
*6.2. Nguyên lí cấu tạo phổ kế Ronghen* 158
*6.3. Kỹ thuật đo và phổ nhiễu xạ tia X* 161
6.3.1. Phương pháp chụp ảnh Laue 161
6.3.2. Phương pháp đo phổ tia X Bragg 162
6.3.3. Phương pháp đơn tinh thể quay 165
6.3.4. Phương pháp bột 165
*6.4. Phương pháp phân tích định tính tia X huỳnh quang* 166
6.4.1. Phổ kế tán sắc chiều dài sóng 166

Kết nối
Blog chia sẻ công nghệ và khám phá



https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

6.4.2. Phổ kế tán xạ năng lượng 168
*6.5. Các thông số và chỉ số của mặt mạng tinh thể* 170

**Chương 7 CÁC PHƯƠNG PHÁP KHÁC**

*7.1. Phương pháp đo độ quay cực* 175

7.1.1. Ánh sáng phân cực thẳng 175
7.1.2. Độ quay cực 175
7.1.3. Phương pháp đo góc quay cực 176

*7.2. Phổ tán sắc quay và phổ lưỡng hướng sắc tròn* 177

7.2.1. Ánh sáng phân cực tròn 177
7.2.2. Phổ tán sắc quay và phổ lưỡng hướng sắc tròn 178
7.2.2.1. Phổ tán sắc quay (ORD) 178
7.2.2.2. Phổ lưỡng hướng sắc tròn 179

*7.3. Momen lưỡng cực* 181

7.3.1. Khái niệm cơ bản 181
7.3.2. Phương pháp xác định momen lưỡng cực 182

*7.4. Phương pháp độ khúc xạ phân tử và độ tán sắc khúc xạ* 190

7.4.1. Phương pháp độ khúc xạ phân tử 190
7.4.2. Phương pháp độ tán sắc khúc xạ 195

**Chương 8 MỘT SỐ VÍ DỤ KẾT HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ GIẢI THÍCH CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ** 200

**Chương 9 BÀI TẬP** 217

*Phụ lục Sự liên quan giữa cấu tạo phân tử và các dữ kiện phổ* 266

Bảng 1. Hợp chất loại ankan C-C. 266
Bảng 2. Hợp chất loại anken C=C. 267
Bảng 3. Hợp chất loại ankin C≡C. 269
Bảng 4. Hợp chất loại thơm. 270
Bảng 4a. Phổ hồng ngoại của benzen thế ($cm^{-1}$) 271
Bảng 5. Hợp chất loại ete C-O-C. 273
Bảng 6. Hợp chất loại ancol, phenol. 274
Bảng 7. Hợp chất loại andehit -CH=O. 275
Bảng 8. Hợp chất loại xeton -C-C(=O)-C-. 277
Bảng 9. Hợp chất loại este, lacton. 279
Bảng 10. Hợp chất loại axit cacboxylic C-COOH. 280
Bảng 11. Hợp chất loại amit, lactam C-C(=O)-N. 281
Bảng 12. Hợp chất loại amin C-N<. 283



https://tieulun.hopto.org

Bảng 13. Hợp chất chứa -SH, >C=S, -C-S-C- 284
Bảng 14. Hợp chất chứa S, O. 285
Bảng 15. Hợp chất chứa C, P, O, N và halogen. 286
Bảng 16. Hợp chất dị vòng thơm furan, thiophen, pirol, indol. 287
Bảng 17. Hợp chất dị vòng thơm piridin và quinolin. 288
Bảng 18. Bảng tần số đặc trưng nhóm. 290
Bảng 19. Bảng tính hằng số cộng tính Xule đối với các dẫn xuất của metan 313
Bảng 20. Độ chuyển dịch hóa học proton. 313
Bảng 21. Một số đại lượng vật lí quan trọng 319
Các hằng số vật lí 319
Bảng chuyển đổi các hệ số bức xạ điện từ 319
Bảng chuyển đổi các hệ số năng lượng 320
Quan hệ giữa các đơn vị của một số đại lượng vật lí 320
Bảng 22. Bảng chuyển đổi chiều dài bước sóng và số sóng 321
Bảng 23. Giá trị hàm Loren 324

***Một số từ Anh - Việt - Pháp thông dụng chuyên ngành*** 325

***Tài liệu tham khảo*** 335

***Mục lục*** 338

Ket noi
Blog công nghệ và khám phá


https://tieulun.hopto.org

Ket-noi.com kho tai lieu mien phi

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI**
16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội
Điện thoại: (04) 9718312; (04) 7547936; Fax: (04) 9714899
E-mail: nxb@vnu.edu.vn

* * *

***Chịu trách nhiệm xuất bản:***

*Giám đốc:* PHÙNG QUỐC BẢO
*Tổng biên tập:* PHẠM THÀNH HƯNG

***Chịu trách nhiệm nội dung:***

Hội đồng nghiệm thu giáo trình
Trường ĐHKHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội

*Người nhận xét:* GS. TSKH ĐẶNG NHƯ TẠI
GS. TSKH QUÁCH ĐĂNG TRIỀU

***Biên tập:*** HÀ THỊ ĐIỆP
***Biên tập tái bản:*** ĐINH QUỐC THẮNG
***Sửa bài tái bản:*** HÀ THỊ ĐIỆP
***Trình bày bìa:*** NGUYỄN NGỌC ANH

---

**CÁC PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ ỨNG DỤNG TRONG HOÁ HỌC**

Mã số: 1K-24 ĐH2006
In 1000 cuốn, khổ 19 x 27 cm tại Nhà in Khoa học và Công nghệ
Số xuất bản: 405 - 2006/CXB/3 - 66/ĐHQGHN, ngày 22/05/2006.
Quyết định xuất bản số: 158 KH/XB
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2006.

https://tieulun.hopto.org